



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

Trabajo de Tesis Doctoral

---

**“Remoción de metales pesados empleando algas marinas”**

---

**Ing. Josefina Plaza Cazón**

Tesista

**Dra. Marisa R. Viera**

Directora

Año 2012



## **“Remoción de metales pesados empleando algas marinas”**

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) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

**Tesista:** Ing. Josefina Plaza Cazón

**Directora:** Dra. Marisa R. Viera

Año 2012

*A mi mamá Ada y mi hermana Cintia,*

*A mis abuelos y tíos,*

*A mis amigos de toda la vida*

## *Agradecimientos*

A mi directora de tesis Dra. Marisa Viera por su apoyo y ayuda para la realización de este trabajo y por todo lo aprendido. También desde lo personal por sus consejos y por estar siempre que lo necesite.

Al Dr. Edgardo Donati en calidad de director del CINDEFI por haberme dado la posibilidad integrar el equipo de trabajo de este prestigioso instituto, como jefe de Grupo de Biorremediación y Bioloxiación por su constante apoyo a nuevas iniciativas y por las oportunidades brindadas para una mayor capacitación profesional y como persona por escucharme cuando lo necesitaba, por ordenar mis ideas, por los consejos. Muchas gracias!

A mis compañeros de trabajo del Grupo de Biorremediación y Bioloxiación del CINDEFI por hacer amenas y divertidas las horas de trabajo.

Al grupo de Neuquén (Alejandra Giaveno y Ricardo Ulloa) y de Salta (Alicia Kirshbaum, Jesica Murray, Verónica Rajal) por las palabras de aliento.

A la Dra. Cecilia Eyra del Centro Nacional Patagónico que desinteresadamente colaboró con el envío de algas para la realización del presente trabajo.

Al Dr. Eric Guibal de l' Ecole de Mines de Francia y su equipo por todo lo aprendido por su hospitalidad y amistad.

A mis amigos de Salta y de La Plata por entender lo importante que fue para mí la elección de este proyecto de vida.

A mi familia que a pesar de la distancia siempre estuvo a mi lado.

A mi abuelito de quien aprendí sobre lucha y perseverancia para conseguir los objetivos propuestos.

A mi hermana Cintia por venir a visitarme y hacerme pasar muy buenos momentos

Todo el esfuerzo está dedicado a mi mamá.

Parte de los resultados obtenidos con el presente trabajo de tesis han sido publicados o aceptados para su publicación:

- Plaza, J. Viera, M., Donati, E. Guibal, E. 2011. Biosorption of mercury by *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*: Influence of zinc, cadmium and nickel. *Journal of Environmental Sciences*, 23, 1778–1786.
- Plaza, J., Benitez, L., Viera, M., Donati, E., 2011. Equilibrium and kinetic study of the biosorption of chromium (III) by two brown algae: *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*. *Engineering in Life Science*, 12(1), 95-103.
- Plaza, J., Bernardelli, C., Viera, M., Donati, E. and Guibal E. Zinc and cadmium biosorption by untreated and Calcium-treated *Macrocystis pyrifera* in a batch system. Aceptado en *Bioresource Technology* (Editorial Elsevier).

## INDICE

<b>I-JUSTIFICACION Y OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
<b>II-INTRODUCCION</b>	<b>4</b>
<b>II.1-Generalidades</b>	<b>4</b>
<b>II.2-Legislación sobre metales pesados</b>	<b>6</b>
<b>II.3-Tratamientos de efluentes industriales convencionales.</b>	<b>7</b>
<b>II.4-Tratamientos alternativos: BIOSORCIÓN</b>	<b>8</b>
<b>II.5-Factores que afectan el proceso de biosorción</b>	<b>10</b>
<b>II.6-Mecanismos propuestos</b>	<b>11</b>
<b>II.7-El concepto de ácidos y bases, fuertes y débiles.</b>	<b>13</b>
<b>II.8-Tipos de biomasa empleados para la biosorción</b>	<b>13</b>
<b>II.9-Modelos de equilibrio y cinéticos aplicados a la biosorción en lotes.</b>	<b>19</b>
<b>II.10-Columnas de flujo continuo y curvas de ruptura.</b>	<b>23</b>
<b>II.11-Biosorbentes disponibles en el mercado y sus aplicaciones industriales.</b>	<b>27</b>
<b>III-MATERIALES Y METODOS</b>	<b>29</b>
<b>III.1-Biosorbentes</b>	<b>29</b>
<b>III.1.1-Origen</b>	<b>29</b>
<b>III.1.2-Characterización fisicoquímica de los biosorbentes</b>	<b>31</b>
III.1.2.1-Cuantificación de alginato	31
III.1.2.2-Extracción y cuantificación de proteínas	33
III.1.2.3-Determinación de materia orgánica	34
III.1.2.4-Extracción y cuantificación de carbohidratos totales	34
III.1.2.5-Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de la biomasa (CIC)	35
III.1.2.6-Análisis ESEM- EDAX, FT- IR, y análisis de superficie por BET	36
<b>III.1.3-Estudio de la capacidad de biosorción de las diferentes partes constitutivas del talo del alga</b>	<b>36</b>
<b>III.1.4-Pretratamiento y tamaño de partícula</b>	<b>37</b>
<b>III.1.5-Titulación Ácido-Base</b>	<b>39</b>
<b>III.2-Cinética de adsorción</b>	<b>39</b>
<b>III.2.1-Sistemas con un solo componente</b>	<b>39</b>
<b>III.2.2-Sistemas bicomponentes</b>	<b>40</b>
<b>III.3-Estudios de equilibrio en discontinuo</b>	<b>40</b>
<b>III.3.1-Isoterma de adsorción de un solo componente</b>	<b>40</b>
<b>III.3.2-Isoterma de adsorción de dos componentes</b>	<b>40</b>
<b>III.4-Estudios de adsorción en continuo</b>	<b>41</b>
<b>III.5-Estudios de desorción</b>	<b>42</b>
<b>III.5.1-Desorción en lote</b>	<b>42</b>
<b>III.5.2-Desorción en continuo</b>	<b>43</b>
<b>III.6-Análisis de los datos</b>	<b>43</b>

<b>III.7-Modelos matemáticos</b>	<b>45</b>
<b>III.7.1-Sistema de biosorción en discontinuo: Cinética de adsorción</b>	<b>45</b>
III.7.1.1-Modelo cinético de Lagergren- reacción de orden 1.	46
III.7.1.2-Modelo cinético de Ho- reacción de orden 2.	46
III.7.1.3-Cinética de adsorción controlada por la transferencia externa de masa	47
III.7.1.4-Cinética de adsorción controlada por la difusión intrapartícula	47
<b>III.7.2-Sistema de biosorción en discontinuo: Isoterma de adsorción monocomponente</b>	<b>48</b>
III.7.2.1-Modelo de Langmuir	48
III.7.2.2-Modelo de Freundlich	49
III.7.2.3-Modelo de Dubinin-Radushkevich.	50
<b>III.7.3-Sistema de biosorción en discontinuo: Isoterma de adsorción bicomponente</b>	<b>51</b>
<b>III.7.4-Sistema de biosorción en continuo</b>	<b>53</b>
III.7.4.1-Modelo de Thomas	53
III.7.4.2-Modelo de Yoon y Nelson	54
III.7.4.3-Modelo de Dosis - Respuesta	55
<b>IV-RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>58</b>
<b>IV.1- Caracterización del material biosorbente.</b>	<b>58</b>
<b>IV.1.1- Caracterización fisicoquímica de las algas.</b>	<b>58</b>
<b>IV.1.2- Análisis ESEM-EDAX y FT-IR</b>	<b>58</b>
<b>IV.2- Acondicionamiento del material biológico</b>	<b>62</b>
<b>IV.2.1- Estudio de la capacidad de biosorción de las diferentes partes constitutivas del talo del alga.</b>	<b>62</b>
<b>IV.2.2- Análisis del pretratamiento y selección del tamaño de partícula</b>	<b>63</b>
<b>IV.3- Propiedades ácido-base del material adsorbente tratado con CaCl<sub>2</sub> 0,2</b>	<b>66</b>
<b>IV.4- Cinética de adsorción en sistemas de un solo componente</b>	<b>68</b>
<b>IV.4.1- Tiempo de equilibrio y pH</b>	<b>68</b>
<b>IV.4.2- Mecanismos de adsorción</b>	<b>72</b>
<b>IV.5- Estudios de equilibrio en sistemas en lote</b>	<b>76</b>
<b>IV.5.1- Isoterma de adsorción de un solo componente</b>	<b>76</b>
<b>IV.5.2- Análisis ESEM- EDAX y FT IR de los sistemas monocomponentes</b>	<b>89</b>
<b>IV.5.3- Sistemas de dos componentes</b>	<b>97</b>
IV.5.3.1-Sistemas bicomponentes con mercurio	97
IV.5.3.2- Análisis ESEM EDAX de sistemas binarios con Hg(II)	103
IV.5.3.3-Sistemas bicomponentes Zn(II)-Cd(II); Zn(II)-Ni(II) y Cd(II)-Ni(II).	105
IV.5.3.4-Análisis ESEM EDAX de sistemas binarios Zn(II)-Cd(II) y Zn(II)-Ni(II)	112
<b>IV.6- Adsorción en columnas</b>	<b>114</b>
IV.6.1-Sistemas monocomponentes	114
IV.6.2-Sistemas bicomponentes de Zn(II)-Cd(II), Zn(II)-Ni(II) y Cd(II)-Ni(II)	120
<b>IV.7- Desorción</b>	<b>123</b>

<b>IV.7.1-Desorción en lote</b>	<b>123</b>
<b>IV.7.2-Desorción en columnas: sistemas mono y bicomponentes</b>	<b>126</b>
<b>V-CONCLUSIONES</b>	<b>137</b>
<b>VI-BIBLIOGRAFIA</b>	<b>140</b>



## I- JUSTIFICACION Y OBJETIVOS

La contaminación por metales pesados es seguramente uno de los problemas ambientales más serios. Industrias como la minería, la fundición de metales, la producción de combustible y energía a partir del petróleo, la industria de fertilizantes y pesticidas y sus aplicaciones, la industria del curtido de cuero, la industria fotográfica, la producción de energía atómica, entre otras, producen residuos que contienen metales pesados y éstos terminan transfiriéndose al medio ambiente debido a un incorrecto tratamiento o disposición final. Los metales pesados pueden ser acumulados en los distintos eslabones de la cadena trófica, (“bioacumulación”), e incluso trasladados a sitios muy alejados del punto de origen de la contaminación, usualmente a través de cursos de agua (“biomagnificación”). Estos dos procesos traen consecuencias ambientales graves para el ecosistema y para la salud del hombre (Wang y Chen, 2009). La peligrosidad de los metales pesados es aún mayor al no ser ni química ni biológicamente degradables. Actualmente, se conocen más sobre los efectos adversos de estos elementos tanto en la salud humana (toxicología) como en los animales y plantas (ecotoxicología). Los efectos de los metales sobre el funcionamiento de los ecosistemas varían considerablemente y son de importancia económica y de salud pública. Entre los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad de los metales pesados se encuentran: 1- el desplazamiento de iones metálicos esenciales y bloqueo de sus grupos funcionales, 2- modificación de la conformación activa de biomoléculas, enzimas y polinucleótidos, 3- ruptura de la integridad de biomoléculas y modificación de otros agentes biológicamente activos (Volesky y col, 2003).

Por lo tanto se debe exigir a las industrias un buen plan de manejo y disposición final de sus residuos peligrosos, evitando la entrada a los ecosistemas y reduciendo la concentración de los metales pesados hasta los niveles guías establecidos por la legislación vigente.

Existen numerosos métodos físicos, químicos y biológicos para el tratamiento y la remoción de metales pesados presentes en soluciones acuosas. Entre los químicos, la precipitación y el tratamiento electroquímico son considerados inefectivos en especial cuando la concentración del metal en la solución se encuentra entre 1 y 100 mg. L<sup>-1</sup>; además, el primero de ellos produce grandes cantidades de lodo que debe ser posteriormente tratado. Entre los tratamientos físicos, el intercambio iónico y la

adsorción sobre carbón activado son procesos caros cuando se tratan grandes volúmenes de agua y efluentes conteniendo metales pesados en baja concentración por lo que no pueden ser usados a gran escala. Entre las tecnologías biológicas, se destaca la **biosorción** (Volesky, 2001) que puede ser definida como una tecnología de remoción de metales y metaloides de efluentes por materiales biológicos. Grandes cantidades de metales pueden acumularse en los materiales biológicos a través de una amplia variedad de procesos dependientes o independientes del metabolismo (Vèglio y Beolchini, 1997). La biosorción utiliza biomasa viva o muerta como bacterias, hongos, levaduras, algas, así como productos celulares tales como los polisacáridos (Romera, 2007). Los mecanismos de secuestro de metales pesados desde la solución por los biomateriales son debido a la adsorción física, complejación e intercambio iónico principalmente. Durante el proceso de biosorción ocurren interacciones entre el metal y los grupos funcionales presentes en la pared celular de los biomateriales. Los principales grupos funcionales que actúan como sitios activos son los carboxilatos ( $-\text{COO}^-$ ), las amidas ( $-\text{NH}_2$ ), los fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), los tioles ( $-\text{SH}$ ) y los hidróxidos ( $-\text{OH}$ ) (Onyanha y col, 2008).

La biosorción resulta ser una de las tecnologías más prometedoras, no solamente por su bajo costo, sino porque se trata de un proceso rápido que permite tratar grandes volúmenes de agua con bajas concentraciones de metal en forma eficaz. Además la posibilidad de emplear biomasa muerta o productos derivados de su metabolismo, supera problemas de toxicidad e incluso permite la regeneración y reutilización del biomaterial por varios ciclos de adsorción/desorción.

El presente trabajo de Tesis Doctoral tuvo como objetivo fundamental evaluar la posibilidad de uso de macroalgas marinas, *Macrocystis pyrifera* y *Undaria pinnatifida*, provenientes de la Patagonia Argentina para la remoción de mercurio, zinc, cadmio, cromo y níquel de soluciones acuosas. Conviene destacar las razones por las que se eligieron estos dos materiales biológicos: se tratan de algas marrones cuyo componente principal es el alginato importante desde el punto de vista de la biosorción. *M. pyrifera* es una alga nativa que llega a las costas del sur Argentino por las mareas y se deposita sobre las playas causando un olor desagradable y un impacto visual negativo afectando la actividad turística, mientras *U. pinnatifida* es un especie invasora que perturba la dinámica de las poblaciones marítimas, por lo tanto, su extracción y uso beneficiarían al control de su crecimiento poblacional.

De acuerdo a lo dicho anteriormente los objetivos específicos han sido los siguientes:

- ❖ Caracterizar física y químicamente las dos algas especies de algas *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*.
- ❖ Establecer el adecuado acondicionamiento de la biomasa para optimizar el proceso de adsorción.
- ❖ Realizar cinéticas de adsorción de mercurio, zinc, cadmio, cromo y níquel de ambas algas, mediante sistemas de lotes o discontinuos de un solo componente y de dos componentes.
- ❖ Determinar la capacidad de adsorción de mercurio, zinc, cadmio, cromo y níquel de ambas algas, mediante sistemas de lotes o discontinuos de un solo componente y de dos componentes.
- ❖ Analizar y establecer la eficiencia de la biosorción de mercurio, zinc, cadmio, cromo y níquel, mediante un sistema en continuo en columnas de lecho fijo.
- ❖ Determinar el eluyente adecuado mediante ensayos en lote.
- ❖ Evaluar la factibilidad de recuperación de los metales pesados mediante columnas de desorción.
- ❖ Determinar la posibilidad de reutilización del biosorbente mediante ciclos de adsorción/desorción en columnas de lecho fijo.

## II- INTRODUCCION

### II.1- Generalidades

Uno de los principales problemas de la sociedad en el siglo XXI es la contaminación ambiental por metales pesados, la cual es generada por diversos procesos industriales tales como la minería, la metalurgia, la curtiembre, la producción de baterías, la galvanoplastia, etc. Una vez liberados al ambiente, los metales pesados circulan entre los ciclos bióticos y abióticos, se acumulan en diferentes compartimentos de la cadena trófica o en el ambiente pudiendo alcanzar concentraciones tóxicas para animales, plantas, microorganismos e inclusive el hombre.

Los metales pesados constituyen un grupo de aproximadamente 40 elementos, de elevado peso atómico (mayor a 44) con una densidad mayor o igual que  $5 \text{ g/cm}^3$  (excluyendo a los metales alcalinos y alcalinotérreos). Una característica distintiva de los metales pesados es que, aún cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, y Mo, en concentraciones elevadas tienen efectos tóxicos sobre las células, alterando principalmente el funcionamiento de proteínas o su desnaturalización. Los metales pesados que encabezan la lista de toxicidad son plomo, mercurio y cadmio, para los cuales no se ha encontrado función biológica alguna (Volesky, 1994).

El presente trabajo de tesis se ocupa del estudio de biosorción de cadmio, zinc, cromo, níquel y mercurio. A continuación se mencionan algunas características relevantes de cada uno de ellos.

**CADMIO:** Las principales fuentes de contaminación de cadmio al ambiente a través de la generación de aguas residuales son las plantas electrónicas, las fundiciones, fabricación de aleaciones, pigmentos, plásticos, pilas y procesos de refinación (Tsezos, 2001). Tiende a acumularse en el ambiente y en los seres vivos constituyendo una grave amenaza tanto para el ambiente como para la salud pública (Xiao y col., 2010).

**ZINC:** Este metal es ampliamente usado por muchas industrias, como el galvanizado, y la fabricación de acero y otras aleaciones, baterías y pigmentos (Luna y col., 2010). Por otra parte, es un elemento esencial para el organismo, participa del metabolismo de proteínas y ácidos nucleicos, estimula la actividad de más de cien enzimas y juega un

rol importante en el funcionamiento del sistema inmunológico. Sin embargo a altas concentraciones resulta nocivo para las células.

**CROMO:** Los compuestos de cromo se utilizan en galvanoplastia, la fabricación de colorantes y pigmentos, la producción de aceros y aleaciones, así como conservantes de la madera (Sari y col., 2008). La contaminación con cromo de aguas naturales superficiales y subterráneas, tienen un impacto significativamente negativo al entrar en la cadena trófica. El cromo es un elemento redox activo, pudiendo encontrarse como Cr(III) o Cr(VI). El Cr(VI) es un poderoso carcinógeno, ya que puede modificar los procesos de transcripción del ADN causando importantes aberraciones cromosómicas (Arica y col., 2005). Sin embargo, el Cr(III) es reconocido como un nutriente esencial requerido en el metabolismo de azúcares y grasas, que puede ejercer efectos genotóxicos bajo condiciones de alta exposición (Eastmond y col., 2008; Baral y col., 2002).

**NIQUEL:** Es ampliamente usado en fábricas de acero, en baterías y en la producción de algunas aleaciones (Ajmal y col., 2004). El consumo de níquel por encima de los niveles permisibles puede producir diferentes tipos de enfermedades, con trastornos agudos hasta crónicos como fibrosis pulmonar, edema renal, dermatitis, daños graves en pulmones, riñones y trastornos gastrointestinales (por ejemplo, náuseas, vómitos, diarrea) (Akhtar y col., 2004).

**MERCURIO:** Es uno de los contaminantes más severos del ambiente debido a su alta toxicidad, a su facilidad para ser incorporado por la biota, especialmente en sus formas orgánicas y su subsecuente acumulación dentro de la cadena trófica. El ciclo del mercurio comprende la forma elemental (mercurio líquido), formas iónicas y orgánicas. La transformación del mercurio elemental en su forma orgánica en agua, suelo y sedimentos induce a su dispersión y consecuente contaminación de cuerpos de agua y de la biósfera. Este es el camino más peligroso por el cual el mercurio ingresa a la cadena trófica: la tragedia de Minamata (Japón) es un claro ejemplo sobre la transferencia de mercurio a través de su acumulación en los tejidos adiposos de los peces y la ingesta de los mismos por parte de la población, lo que causó serios problemas de salud en los pescadores de la región. El envenenamiento con mercurio produce una enfermedad llamada hidragiria que afecta el sistema nervioso, los pulmones, el riñón y el cerebro (Graeme y col., 1998).

Debido a los problemas que ocasiona la contaminación con metales pesados, las leyes que regulan la cantidad máxima permitida de metales pesados que pueden contener los efluentes industriales se han vuelto más restrictivas, es así que, los niveles máximos permisibles de contaminación con metales pesados tanto en aguas naturales, de bebida como en suelos se establecieron en  $\text{mg.L}^{-1}$  o  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

### **II.2- Legislación sobre metales pesados**

En la República Argentina, las actividades de generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos desarrollados por personas físicas y/o jurídicas quedan sujetas a las disposiciones de la Ley N° 24.051 y del Decreto Reglamentario 831/1993. El Anexo II del Decreto Reglamentario 831/93, establece entre otras cosas, los niveles guías de calidad de agua para consumo humano y para sistemas naturales de agua dulce y salada protegiendo de esta forma la vida acuática. También tiene en cuenta los diferentes usos del agua como irrigación, bebida de ganado, recreación, y para pesca industrial. La Tabla 1 muestra los valores máximos permitidos en la República Argentina de Cd(II), Zn(II), Cr(total), Cr(IV), Ni(II) y Hg(II) en aguas dulces superficiales y aguas salobres para diferentes usos y se los compara con los valores establecidos por la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) para los mismos metales pesados.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 1. Niveles guías de la calidad de agua establecidos por Decreto Reglamentario 831/93 de la República Argentina y por la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos)

Metal	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	EPA
Cd(total)	5	0,2	5	5	10	20	-	-	5
Zn(total)	5000	30	0,2	170	2000	50	-	-	5000
Cr(total)	50	2	-	-	100	1000	-	-	2000
Cr(IV)	50	-	18	50					5
Ni(total)	25	25		100	200	1000	-	-	100
Hg(total)	1	0,1		0,1	-	3	-	-	0,0018

Referencias: Valores en ( $\mu\text{g metal.L}^{-1}$  de agua). (1) Para fuente de bebida humana con tratamiento convencional; (2) Para protección de vida acuática. Agua dulce superficial; (3) Para protección de vida acuática. Aguas saladas superficiales; (4) Para protección de vida acuática. Aguas salobres superficiales; (5) Agua para irrigación; (6) Para bebida de ganado; (7) Para recreación; (8) Para pesca industrial.

### II.3- Tratamientos de efluentes industriales convencionales.

Para cumplir con las normativas vigentes, las industrias aplican a sus efluentes industriales diferentes tratamientos para disminuir la carga metálica y/o recuperar los metales. Los tratamientos más aplicados se presentan en la Tabla 2. Teniendo en cuenta las características mencionadas en la Tabla 2, se puede decir que, en general, estos tratamientos resultan ineficientes cuando los metales pesados se encuentran a bajas concentraciones, producen residuos secundarios, como lodos que deben ser tratados, y son costosos. Entre los tratamientos convencionales se destaca la adsorción sobre carbón activado. La adsorción es un proceso donde ciertos componentes (adsorbatos) de una fase fluida (líquido o gaseosa) son transferidos hacia una fase sólida (adsorbente) quedando física o químicamente enlazados al adsorbente. Este tratamiento ha sido ampliamente usado para la purificación de aguas y remoción de metales pesados de efluentes industriales debido a su alta eficiencia, pero tiene la desventaja de ser costoso. Por esta razón se buscan tecnologías alternativas que puedan reducir la concentración de los metales pesados por debajo de los niveles máximos permitidos por la legislación y que además permitan la recuperación y reutilización de los metales pesados y también del adsorbente, logrando de esta forma disminuir los costos del tratamiento de los efluentes industriales (Chojnacka, 2010).

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los métodos convencionales de remoción de metales pesados de sistemas acuosos.

Método	Ventajas	Desventajas
<b>Precipitación química</b>	-Simple -Poco costoso -La mayoría de los metales pueden ser removidos	-Se produce grandes cantidades de lodos - Problemas de disposición final
<b>Coagulación química</b>	-Lodos de sedimentación -Deshidratación	-Costoso -Gran consumo de químicos
<b>Intercambio iónico</b>	-Alta regeneración del material -Selectividad por metales	-Costoso -Un reducido número de metales pueden ser removidos
<b>Métodos electroquímicos</b>	-Alta selectividad por metales -No hay consumo de químicos -La recuperación de metales puros es posible	-Alto costo de inversión -Alto costo de mantenimiento
<b>Adsorción empleando carbón activado</b>	-La mayoría de los metales pesados pueden ser removidos -Alta eficiencia >99%	-Costo de carbón activo -No puede ser regenerado -El rendimiento depende sobre todo del adsorbente
<b>Zeolita</b>	-La mayor parte de los metales pueden ser removidos -Los materiales son relativamente baratos	-Baja eficiencia
<b>Procesos de membrana y ultrafiltración</b>	-Se producen pocos desecho sólidos -El consumo de químicos es bajo -Alta eficiencia >95%	-Los costos iniciales y de mantenimiento son altos -El caudal empleado es bajo - La eficiencia se ve reducida por la presencia de otros metales

Fuente: O'Connell y col., 2008.

### II.4- Tratamientos alternativos: BIOSORCIÓN

La historia sobre la investigación de las interacciones entre los metales y la biomasa se remonta a los años 1960's. Por simple observación y entendimiento de lo que naturalmente ocurre en el ambiente se encontró que cuando los compuestos químicos solubles se encuentran presentes en ambientes acuosos toman contacto e interaccionan con los materiales biológicos de dos formas, se unen a la pared celular en un proceso llamado **biosorción** o pueden acumularse en el interior de la célula en un proceso llamado bioacumulación (Chojnacka, 2010). Tanto la biosorción como la bioacumulación participan en el ciclo de la materia y ocurren todo el tiempo en la



naturaleza, el ser humano puede interpretarlos y encontrar una aplicación industrial bajo condiciones de operación controladas.

La biosorción es definida como un proceso de concentración de sorbato y el prefijo “bio” hace referencia a que el sorbente es de origen biológico, por lo tanto la superficie de adsorción tiene una composición química- biológica determinada que dependerá del material biológico empleado. El proceso es de simple operación y es muy similar a la adsorción convencional o las columnas de intercambio iónico. Es altamente efectivo en el tratamiento de efluentes diluidos (Orhan y col., 2006; Norton y col., 2004). La única diferencia que el material empleado es biológico, metabólicamente inactivo, selectivo y regenerable (Gadd, 2009). Mientras que el proceso de bioacumulación implica una primera etapa que es de biosorción y luego le siguen otras etapas que tienen que ver con el transporte de los contaminantes a través de un sistema de transporte activo que implica el consumo de energía al interior de la célula con su consecuente aumento de concentración en las células. La biosorción presenta ciertas ventajas sobre los procesos de bioacumulación (Tabla 3). En general, el uso de organismos vivos no es una buena opción para el tratamiento continuo de contaminantes orgánicos o inorgánicos sobre todos aquellos que resultan altamente tóxicos, cuando la concentración de los mismos es alta o cuando el proceso debe funcionar por un largo periodo de tiempo. Teniendo en cuenta este punto, el uso de un organismo metabólicamente activo (bioacumulación) puede verse afectado por las altas concentraciones del contaminante interrumpiendo el proceso por la muerte de los mismos. Esto puede ser superado si se emplea biomasa muerta (biosorción), la cual es flexible a diferentes condiciones ambientales y a las concentraciones de los contaminantes.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 3. Comparación entre los procesos de biosorción y bioacumulación

<b>Biosorción</b>	<b>Bioacumulación</b>
Proceso pasivo	Proceso activo
Biomasa sin vida	Biomasa con vida
Los metales se unen a la superficie de la pared celular	Los metales se unen a la superficie de la pared celular y además se acumulan en el interior de la célula
Adsorción	Absorción
Proceso reversible	Proceso parcialmente reversible
No requiere nutrientes	Requiere de nutrientes
Un proceso de una etapa	Proceso de dos etapas
Rápido	Lento
No es controlado por el metabolismo	Controlado por el metabolismo
No se ve afectado por el efecto tóxico de los contaminante	Se ve afectado por el efecto tóxico de los contaminantes
No hay crecimiento celular	Implica crecimiento celular
Alcanza concentraciones intermedias de equilibrio de los contaminantes	Alcanza muy bajas concentraciones de equilibrio de los contaminantes
Posibilidad de recuperación y reuso de los contaminantes mediante un proceso de desorción	Los metales no pueden recuperarse
La biomasa puede regenerarse y emplearse en varios ciclos de adsorción-desorción	La biomasa no puede recuperarse

Fuente: Chojnacka, 2010.

### II.5- Factores que afectan el proceso de biosorción

El conocimiento y análisis de los factores que afectan la eficiencia del proceso de biosorción son importantes para optimizar las condiciones de operación del proceso en sí mismo, como así también para la regeneración del biosorbente. Uno de los factores más importante es el pH. Describir el efecto del pH requiere del entendimiento de la química de la solución (hidrólisis, complejación, reacciones redox, precipitación) (Esposito y col., 2001; Ofomaja and Ho, 2007). Este determina la especiación y solubilidad de los iones metálicos y también afecta las propiedades de la biomasa por

protonación y desprotonación de sus sitios activos (Xu y col., 2006), los cuales se encuentran disponibles para los metales en su estado desprotonado (Ofomaja and Ho, 2007). El efecto de la temperatura en la biosorción depende del cambio de entalpía que acompaña el proceso de adsorción. Si se trata de adsorción física el  $\Delta H < 0$ , por lo tanto la reacción de adsorción es exotérmica y se produce preferentemente a bajas temperaturas. Cuando la adsorción es química el  $\Delta H > 0$ , entonces la reacción de adsorción es endotérmica y se favorece a altas temperaturas. En general, la energía para la adsorción de metales pesados y livianos se encuentra en el siguiente rango 7-11  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y 2,1-6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente (Volesky, 2003). Estos rangos son tan estrechos, que el efecto de la temperatura es despreciable a los fines prácticos de aplicación de un proceso de biosorción. Por último, dos factores más deben ser tenidos en cuenta: la fuerza iónica y la presencia de otros iones. Un aumento de la fuerza iónica suprime la biosorción, como resultado del incremento de la carga electrostática y la presencia de otros iones en solución puede competir con el metal de interés por los sitios de enlace.

### **II.6- Mecanismos propuestos**

Se han sugerido una serie de mecanismos que explican la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbente. Así, puede ocurrir vía:

Complejación o quelación: el metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando complejos.

Adsorción física: se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. En este caso la adsorción es rápida y reversible.

Intercambio iónico: propio de los iones metálicos que se intercambian con iones propios de los polisacáridos que se encuentran en la biomasa. El proceso también es rápido e reversible.

Precipitación: el mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

Generalmente se considera que en la biosorción pueden aparecer más de uno de los mecanismos señalados, siendo muy difícil de explicar el o los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción determinado (Ho y col, 2001).

De acuerdo con Tsezos (1980), se propone varias etapas en el mecanismo de adsorción relacionadas con la transferencia de los metales a través de las capas que bordean las células:

- 1.- Transporte del metal desde el seno de la solución a la capa límite alrededor de la pared celular.
- 2.- Transporte desde la capa límite a la pared celular.
- 3.- Transporte del metal desde la pared celular a los puntos activos del enlace.
- 4.- Fases del enlace: complejación, adsorción y precipitación en la intramembrana.

Para el estudio de los mecanismos mencionados anteriormente, es necesario tener información sobre la estructura física y química de la pared celular de la biomasa. La pared celular de los diferentes tipos de biosorbentes (hongos, algas, plantas superiores, bacterias) difiere significativamente una de otras, en cuanto a los grupos funcionales que se encuentran presentes, tipo y tamaño de poros, cadenas de polisacáridos, etc. Para establecer el rol que cumplen los diferentes grupos funcionales en el proceso de biosorción a través del intercambio iónico, adsorción, complejación etc., se emplea el concepto de ácido y bases fuertes y débiles y los valores de pKa de los distintos grupos funcionales presentes en la biomasa. También se pueden realizar análisis instrumentales más avanzados como ESEM-EDAX, FT-IR, cada uno de los cuales revela cierta información en cuanto a cambios estructurales y/o grupos funcionales involucrados durante la biosorción, lo que puede contribuir a dilucidar los posibles mecanismos involucrados.

## II.7- El concepto de ácidos y bases fuertes y débiles.

Los iones fuertes se caracterizan principalmente por uniones electrostáticas donde la entropía gana en el cambio de la orientación de las moléculas hidratadas, haciendo una importante contribución al cambio de energía libre ( $\Delta G^0$ ) (Buffle, 1988). Los iones fuertes tienen un poder de polarización débil y retienen sus electrones fuertemente. Mientras que los iones débiles participan más en uniones covalentes, donde la energía libre es mayormente entálpica. Los iones fuertes, tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden formar uniones estables con  $\text{F}^-$  y con ligandos que contienen oxígeno como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{RCOO}^-$  y  $\text{C=O}$ . Por el contrario, los iones débiles, por ejemplo metales tales como,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  pueden formar uniones fuertes con grupos que contienen átomos de nitrógeno y azufre como  $\text{CN}^-$ ,  $\text{R-S}^-$ ,  $-\text{SH}^-$ ,  $\text{NH}_2$ . La Tabla 4 muestra los tipos de ligandos que pueden encontrarse en los sistemas biológicos y cual es el metal por el que muestran mayor afinidad de acuerdo a esta teoría.

Tabla 4. Ligandos presentes en los sistemas biológicos y las tres clases de metales.

Tipo de Ligandos	Ligandos	Grupos de metales
I: ligando que prefiere al grupo A	$\text{F}^-$ , $\text{O}_2^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^-$ , $\text{ROSO}_3^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{ROH}$ , $\text{RCOO}^-$ , $\text{C=O}$ , $\text{ROR}$	Clase A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lantánidos, Actínidos
II: otro ligandos importantes	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2$ , $\text{RNH}_2$ , $\text{R}_2\text{NH}$ , $=\text{N}-$ , $-\text{CO-N-R}$ , $\text{O}_2$ , $\text{O}_2^-$ , $\text{O}_2^{2-}$ .	Iones intermedios: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III: ligandos que prefieren al grupo B	$\text{H}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{R}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{CO}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{RS}^-$ , $\text{R}_2\text{S}$ , $\text{R}_3\text{As}$ .	Clase B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Referencias: La clase de metal A prefiere establecer uniones con los ligandos tipo I a través del átomo de oxígeno. La clase de metal B muestra una gran afinidad por los ligandos tipo III, pero además establecen fuertes uniones con los ligandos tipo II. Mientras que los iones metálicos intermedios podrían establecer uniones con los tres tipos de ligandos con diferentes preferencias. El símbolo R representa un radical alquilo (como  $\text{CH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$ , etc.). Fuente: Nieboer y Richardson, 1980; Pearson, 1963; Remacle, 1990.

## II.8- Tipos de biomasa empleados para la biosorción

Los biosorbentes pueden clasificarse en sorbentes de bajo o alto costo. El primer grupo está formado por materiales recolectados directamente de la naturaleza (por ejemplo algas marinas) y por residuos o productos de diferentes industrias (por ejemplo de la fermentación del vino y del pan) (Wang y Chen, 2006). El otro grupo incluye a los

materiales que son cultivados, preparados o sintetizados especialmente para ser usados en los procesos de biosorción.

A pesar de la gran cantidad de materiales biológicos que puede adsorber metales de forma natural, solamente unos pocos tienen la suficiente capacidad como para adsorber una gran cantidad de metal de forma eficiente y presentar una alta selectividad, dos características necesarias para ser empleados en un proceso de biosorción a gran escala.

Numerosos materiales biológicos han sido estudiados con el fin de evaluar su potencial para la adsorción de metales pesados. Entre estos materiales, la biomasa bacteriana, hongos y algas marinas, constituyen el conjunto más estudiados hasta el momento y aparecen en bibliografía relevante (Alluri y col., 2007; Asma Saeed y col., 2005; Gupta y col., 2000; Ivo y col., 2001; Muraleedharan y col., 1995; Vullo y col., 2008; White y Gadd, 1995). Además de estos, se han empleado plantas (Al-Asheh y col., 1998, Al-Asheh y Duvnjak., 1999), residuos derivados de la agricultura (cáscaras de coco, de naranjas, de manzanas, de bananas, carozos de aceitunas, hojas de té, bagazo, entre otros) (Kumar y Dara., 1981). También se estudió la capacidad de adsorción del caparazón de los crustáceos de donde se extrae un biopolímero, el quitosano responsable de la remoción de metales (Guibal y col., 2005). A modo de ejemplo se mencionan algunos resultados obtenidos con estos biomateriales en la Tabla 5.

Todos los materiales biológicos se caracterizan por la estructura y composición química de su pared celular. La estructura de la misma hace referencia a la rigidez, porosidad, flexibilidad, al efecto de hinchazón (dilatación y contracción por incorporación de agua durante el proceso de biosorción). La composición química refleja los diferentes grupos químicos que actuaran como sitios activos en la unión de los metales a la pared celular. Desde el punto de vista de la biosorción, tanto la composición química como la estructura influyen en la capacidad del material para la remoción de metales pesados. Asimismo determinan las modificaciones químicas o fisicoquímicas que podrían aplicarse (pre-tratamiento o tratamiento) para inducir o mejorar la capacidad de adsorción del material biológico.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 5. Ejemplos de resultados obtenidos en la adsorción de ciertos metales pesados con diferentes tipos de biomasa.

Biomasa	Metal	Cantidad adsorbida (mg.g <sup>-1</sup> )	Referencias
<b>Bacterias</b>			
<i>Bacillus firmus</i>	Cu	381	Salehizadeh y Shojaosadati, 2003
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Zn	82	Baillet y col., 1998
<i>Pseudomonas veronii 2E</i>	Cd	54	Vullo y col. 2008
<b>Hongos</b>			
<i>Aspergillus niger</i>	Cu	28.77	Dursum., 2006
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Pb	116	Niu y col., 1993
<i>Rhizopus nigricans</i>	Pb	166	Fourest y Roux, 1992
<b>Algas</b>			
<i>Fucus vesiculosus</i>	Pb	270-371	Holan y Volesky 1995
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Cd	215	Holan y col., 1993
<i>Spirogyra sp.</i>	Pb	140	Gupta y Rastogia 2008
<i>Apanothece halophutica</i>	Zn	133	Incharoensakdi y Kitjaharn, 2002
<i>Sargassum sp.</i>	Zn	118	Valdman y Leite, 2000

En la Tabla 6 se describe la composición y estructura de la pared celular de los materiales biológicos más estudiados hasta el momento, rescatando solamente aquellos aspectos de interés para la biosorción.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 6. Componentes de la pared celular de diferentes tipos de biomasa relevantes en los procesos de biosorción.

Biomasa		Composición de la pared celular	Referencias
Bacterias	Gram +	Peptidoglicano (polímero lineal derivado de dos azúcares, N-acetilglucosamina y N-acetilmurámico). Ácidos teicoicos, lipoteicoicos y proteínas.	Moat y col., 2002; Prescott y col., 2002; Remacle, 1990; Urrutia, 1997
	Gram -	Peptidoglicano, lipopolisacáridos, fosfolípidos y proteínas.	
Hongos		80 a 90% polisacáridos (como glucanos, galactosa) con proteínas, lípidos, fosfolípidos, iones inorgánicos que conforman la matriz cementante de la pared celular (capa externa) y otra interna de microfibras de polisacáridos (quitina o celulosa).	Remacle, 1990; Talaro y Talaro, 2002
Algas	Chlorophyta (algas verdes)	Componente fibrilar de celulosa y una matriz amorfa compuesta de polisacáridos como, galactosa, ribosa, xilosa, ácido glucurónico, que pueden ser sulfonados. Las proteínas representan 10 al 70% del peso seco de la pared celular. Ofrece grupos funcionales como hidroxilos, carboxilos, sulfhidrilos, aminos, iminas, amidas, imidazolas.	Davis y col., 2003
	Rhodophyta (algas rojas)	Componente fibrilar de celulosa y los principales componentes de la matriz amorfa son los polisacáridos sulfonados como fucoides, galactasas (agar, carragenanos, etc.) constituyendo hasta el 70 % del peso seco de su pared celular. Las proteínas representan un 35 – 50 % de la pared celular.	Davis y col., 2003
	Phaeophyta (algas marrones)	Componente fibrilar de celulosa y una matriz amorfa de alginato, que representa entre el 10 - 40% del peso seco. Las proteínas se encuentran presentes en un 35 – 50 %.	Davis y col., 2003

Dado que en el presente trabajo se emplean algas marinas marrones como material biosorbente, a continuación se ampliará la información brindada en la Tabla 6 respecto a estos organismos.



La pared típica de Phaeophyta (algas marrones) consiste en un esqueleto fibrilar embebido de una matriz amorfa mucilaginosa (Figura 1).

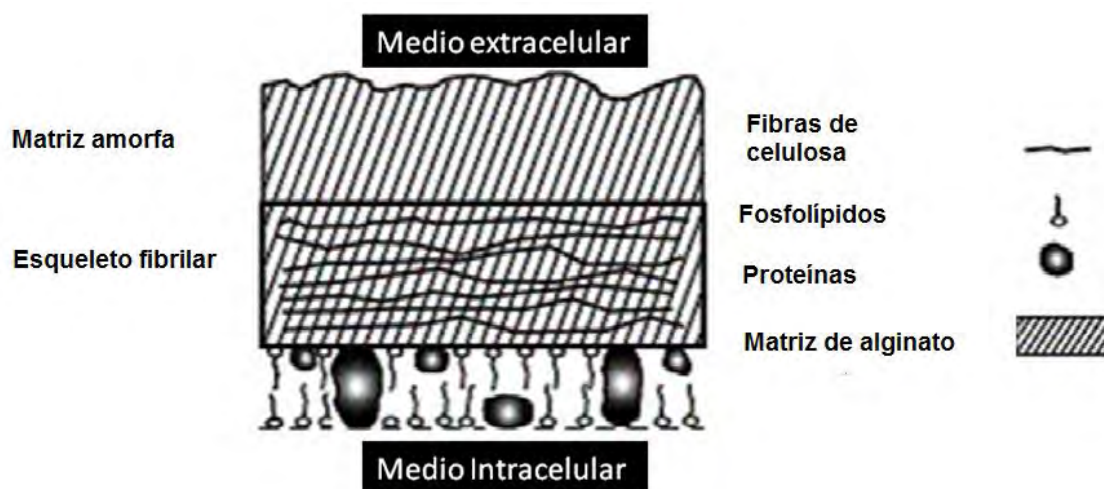


Figura 1. Estructura de la pared celular de algas marrones. Fuente: Davis y col., 2003

El componente fibrilar más común es la celulosa. El ácido algínico es el principal constituyente de la matriz amorfa de las algas marrones y es el responsable de la ligación de los metales pesados mediante sus grupos carboxilos. El contenido de alginato (que proviene del ácido algínico) representa un 10 % - 40 % del peso seco del alga, dependiendo de las condiciones ambientales donde crecen, del ciclo de vida en el que se encuentra y del estado sanitario. El ácido algínico (Figura 2) es un polisacárido compuesto por los ácidos  $\beta$  1,4 D- manurónico ( $-M-$ )<sub>n</sub> y  $\alpha$  1,4 gulurónico ( $-G-$ )<sub>n</sub>, dispuestos de forma no regular (matriz amorfa), ordenados en bloques discretos de ( $-M-$ )<sub>n</sub>, ( $-G-$ )<sub>n</sub> y ( $-MG-$ )<sub>n</sub>, que presentan diferencias estructurales y distintas proporciones en el alginato, lo que determina diferencias en las propiedades físicas y de reactividad de los polisacáridos. La relación M:G es variable entre las diferentes especies. La afinidad por los metales crece con el aumento de la proporción de los bloques G. La Tabla 7 muestra las constantes de disociación de los diferentes grupos funcionales presentes en la pared celular de las algas. Las constantes de disociación del ácido manurónico y gulurónico son  $pK_a=3.38$  y  $3.65$  (Tabla 7), respectivamente con similares valores de  $pK_a$  para el polímero.

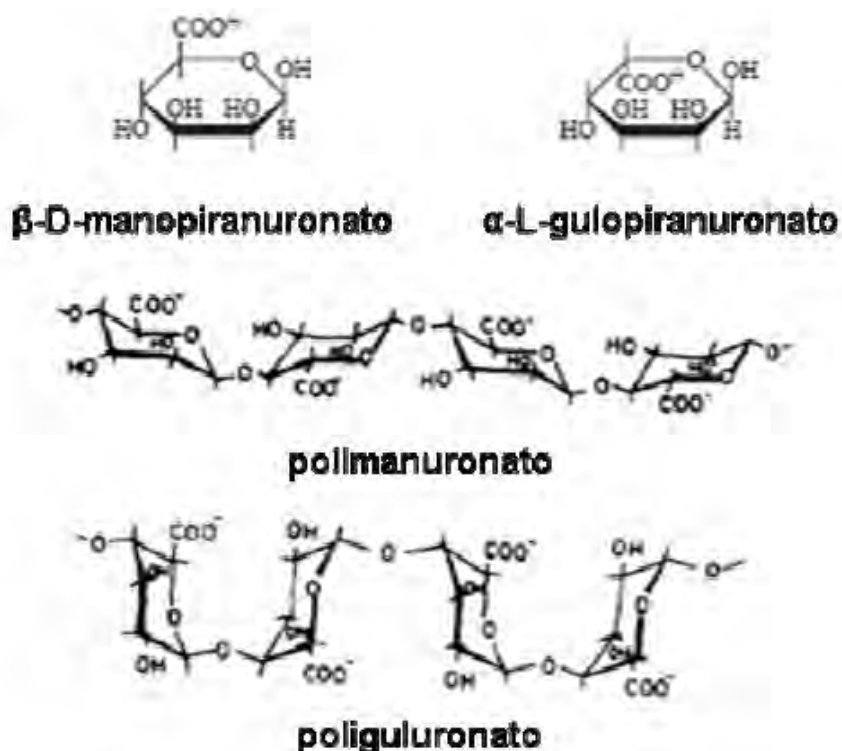


Figura 2. Estructura monomérica y polimérica del alginato. Fuente: Nestlé y Kimmich, 1996.

Tabla 7. Grupos funcionales presentes en la pared celular de las algas involucrados en la adsorción de metales pesados.

Grupo	Sitio	pKa
Carboxílico	Ácido urónico	3-4,4
Sulfato	Acido cisteico	1,3
Fosfato	Polisacáridos	0.94-2,1
Imidazol	Histidina	6-7
Hidroxilo	Fenol-tirosina	9,5 – 10,5
Amino	Citidina	4,1
Imino	Péptidos	13

Las algas despiertan un especial interés en la investigación y desarrollo de nuevos materiales biosorbentes, debido no solamente a su alta capacidad de adsorción sino también a que se encuentran presentes en mares y océanos en cantidades abundantes y de fácil acceso (Kuyicak y Volesky, 1990; Rincon y col., 2005). Sin embargo, hay pocas publicaciones sobre biosorción empleando algas en relación a las existentes usando otros biomateriales (principalmente bacterias y hongos); más aún, hay unas pocas en lo que se refiere a sistemas multimetálicos y sistemas dinámicos. El tema es relativamente nuevo pero ha despertado el interés en la comunidad científica en los

últimos años. De acuerdo a la bibliografía, las algas marrones tienen mayor capacidad de adsorción de metales que las algas rojas y verdes (Brinza y col., 2007). Muchos investigadores emplearon algas marrones tratadas de diferentes formas con el objetivo de mejorar su capacidad de adsorción (Romera y col., 2006). Volesky y sus colegas caracterizaron la biosorción de las algas marrones en especial, de *Sargassum* sp. (Davis y col., 2003 a, b, c; Diniz y Volesky, 2005; Volesky y col., 2003; Yun y Volesky, 2003)

Para la realización de este trabajo se emplearon dos algas marrones *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*, frecuentemente encontradas en la Costa Atlántica Patagónica. Mientras *M. pyrifera* es una especie nativa, *U. pinnatifida* apareció recientemente en la costa Argentina (Martin y Cuevas, 2006). Existe escasa información sobre la capacidad de biosorción de metales pesados que tienen estas algas. *M. pyrifera* ha sido usada en ensayos de laboratorio en lote para la remoción de Cd(II) y Pb(II) por Seki y Suzuki (1998), mientras que *U. pinnatifida* fue empleada para la biosorción de Ni(II), Cu(II) y Pb(II) por Chen y col. (2008) y Kim y col. (1999).

### **II.9- Modelos de equilibrio y cinéticos aplicados a la biosorción en lotes.**

Los mecanismos más importantes en los procesos de biosorción son la adsorción física e intercambio iónico donde los cationes presentes inicialmente en los sitios de unión de la biomasa, se intercambian con aquellos que se encuentran en solución, luego los metales pueden ser complejados, adsorbidos o precipitados sobre la superficie de la biomasa.

Distintos modelos físicos y químicos se utilizan para estudiar los equilibrios de adsorción. En estos modelos se trata de relacionar la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del adsorbente ( $q$ ) con la concentración remanente del metal en solución ( $C_{eq}$ ). La Tabla 8 presenta las ecuaciones que describen los modelos más empleados en los estudios de biosorción.

Tabla 8. Ejemplo de modelos físico-químicos de adsorción.

Modelos	Ecuación	Referencia
<b>Langmuir</b>	$q = \frac{bq_m C_{eq}}{1 + bC_{eq}}$	Langmuir (1918)
<b>Freundlich</b>	$q = K_f C_{eq}^{1/n}$	Freundlich (1906)
<b>Combinación Langmuir- Freundlich</b>	$q = \frac{q_m b C_{eq}^{1/n}}{1 + b C_{eq}^{1/n}}$	Sips(1948)
<b>Redlich-Peterson</b>	$q = \frac{K_{Rp} C_{eq}}{1 + a_{Rp} C_{eq}^\beta}$	Redlich- Peterson (1959)
<b>Radke-Prausnitz</b>	$q = \frac{a \tau C_{eq}^\rho}{a + \tau C_{eq}^{\rho-1}}$	Radke-Prausnitz (1979)
<b>Brunauer-Emmet- Teller (BET)</b>	$q = \frac{BQ^0 C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) [1 + (B-1)C_{eq}/C_s]}$	Brunauer y col., (1938)

Fuente: Wang y Chen, 2009 ( $q_e$ =capacidad de adsorción en el equilibrio;  $C_{eq}$ =concentración del soluto en la solución en el equilibrio;  $q_m$  y  $b$ = son las constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y  $b$  es el coeficiente de afinidad, respectivamente;  $K$ = es una constante de biosorción de equilibrio que representa la capacidad de adsorción;  $n$ = es una constante que indica la intensidad de la biosorción;  $a_{Rp}$ ,  $K_{Rp}$  y  $\beta$ = son constantes de Redlich-Peterson;  $a$ ,  $\tau$ ,  $\rho$  son constantes relacionadas con el modelo de Radke-Prausnitz;  $C_s$ = es la concentración de saturación del componente adsorbido;  $B$ =es una constante que indica la energía de interacción entre el soluto y la superficie del adsorbente;  $Q^0$ = es una constante que indica la cantidad de soluto adsorbido formando una monocapa completa).

Estos modelos se diferencian en la cantidad de capas adsorbidas dada por las distintas interacciones que se pueden establecer entre los sitios de unión y el metal (adsorbente-adsorbato, adsorbato- adsorbato, adsorbente-adsorbente) y también en cuanto a los posibles equilibrios entre las fases líquida y sólida considerados. Si bien estos modelos no describen como funcionan los mecanismos de adsorción de metales, debido a la complejidad química de la superficie celular, permiten determinar parámetros que describen la eficacia del proceso, como la capacidad máxima de adsorción de un metal ( $q_m$ ) por la biomasa y la afinidad entre los iones metálicos y los sitios activos (Kratochvil y col., 1998).

Los modelos más aplicados en biosorción, debido a su sencillez, capacidad predictiva y bondad de ajuste son los Freundlich y Langmuir. El modelo de Freundlich supone que

adsorbe una monocapa de soluto sobre la superficie del adsorbente pudiendo establecerse interacciones adyacentes entre las moléculas que están adsorbidas y una distribución heterogénea de los sitios de adsorción debido a la diversidad de los sitios de unión como así también a la naturaleza de los iones metálicos adsorbidos. El modelo de Langmuir en tanto, supone una monocapa de adsorción con distribución homogénea tanto de los sitios de adsorción y las energías de adsorción sin interacción entre las moléculas adsorbidas (Selatnia y col., 2004). Las suposiciones realizadas por estos modelos y la derivación de estas ecuaciones, serán más profundamente explicadas en el capítulo III.

Teniendo en cuenta que los sistemas reales presentan más de un contaminante metálico disuelto, recientemente se ha comenzado a incluir en el estudio de los procesos de adsorción, la adsorción simultánea de más de un componente (estudios de sistemas multicomponentes) y la determinación de los efectos de competencia entre los cationes. En estos casos los modelos matemáticos deben ser modificados de tal forma de que se tenga en cuenta la competencia entre los metales por los sitios de unión presentes en la biomasa (Shahzad Baig y col., 2009). En la Tabla 9 se mencionan los modelos matemáticos más usados en los estudios de biosorción de dos componentes.

Tabla 9. Modelos basados en los modelos de Langmuir y Frenudlich aplicados a sistemas multicomponentes.

Ecuaciones basadas en el modelo de Langmuir		Referencias
Modelo predictivo de Langmuir competitivo  $q = \frac{b_i q_{mi} C_{ieq}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_{jeq}}$	Modelo empírico extendido de Langmuir  $q = \frac{b_i q_{mi} \frac{C_{ieq}}{\eta_i}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \frac{C_{jeq}}{\eta_j}}$	Modelo de Langmuir  $q = \frac{B_i q_{mi} C_{ieq}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j C_{jeq}}$ Pagnanelli y col, 2002; Pagnanelli y col, 2004; Chu y Kim, 2006
Modelo de Langmuir con una capacidad total de adsorción  $q = \frac{b_i q_{mtotal} C_{ieq}}{1 + \sum_{j=1}^n \eta_j b_j C_{jeq}}$	Extensión del Modelo de Langmuir y Freundlich  $q = \frac{b_i q_{mi} C_{ieq}^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_{jeq}^{n_j}}$ $q = \frac{(q_{mi} - q_{mj}) b_i C_{ieq}}{1 + b_i C_{ieq}} + \frac{j b_i q_{mi} C_{ieq}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_{jeq}}$	Pagnanelli y col, 2002; Pagnanelli y col, 2004; Chu y Kim, 2006  Jain y Snoeyink, 1973
Ecuaciones basadas en el modelo de Freundlich		Referencias
Modelo predictivo competitivo de Freundlich  $q = \frac{K_f C_{ieq}^{n_i+n_j}}{C_i^{n_i} + \sum_{j=1}^n b_j C_{jeq}^{n_j}}$	Modelo empírico extendido de Freundlich  $q = \frac{K_{fi} C_{ieq}^{n_i+n_{i1}}}{C_i^{n_i1} + \sum_{j=1}^n K_{f>ij} C_{jeq}^{n_j}}$	Pagnanelli, 2001

Con el fin de lograr un diseño y/o un control adecuado del proceso de biosorción, los estudios de equilibrio de adsorción deben ser suplementados con estudios cinéticos. Diferentes modelos matemáticos que tienen en cuenta aspectos dinámicos del proceso se han desarrollado y aplicado a estudios de adsorción. Los más empleados son: el modelo de Difusión Intraparticular y el modelo de Tránsito Externa de Masa (Gupta y col., 2001). Otros modelos basados en la capacidad de adsorción de la fase sólida y que son ampliamente usados para describir el proceso de biosorción son: Pseudo-Primer Orden de Lagergrens y Pseudo-Segundo Orden (Ho, 2006). En la Tabla 10 se exhiben las ecuaciones que describen estos dos últimos modelos.

Tabla 10. Modelos Cinéticos

Pseudo -Primer Orden  $\ln \frac{q - q_t}{q} = -k_1 t, k_1 (\text{min})^{-1}$	Asume que el catión metálico se une solamente a un sitio de adsorción sobre la superficie del adsorbente:  $R_{(s)} + M_{(aq)}^{2+} = RMe_{(ads)}^{2+}$
Pseudo- Segundo Orden  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{t}{q}, k_2 [g(mg \cdot \text{min})^{-1}]$	Los cationes metálicos se unen a dos sitios de unión sobre la superficie del adsorbente:  $2R_{(s)} + M_{(aq)}^{2+} = R_2Me_{(ads)}^{2+}$

Fuente: Chojnacka, 2010; Chojnacka y col., 2005 ( $q_t$ =cantidad de soluto adsorbido a un tiempo  $t$ ;  $q$ = capacidad de sorción en el equilibrio;  $K_1$  y  $K_2$ = constantes de velocidad de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden, respectivamente).

De acuerdo a la bibliografía, la mayor parte de los procesos de biosorción muestran un buen ajuste al modelo de Pseudo-Segundo Orden, esta tendencia indicaría que el paso limitante del proceso es la quimiosorción, lo cual involucra fuerzas de valencia por medio del intercambio o uniones covalentes entre el adsorbente y el adsorbato además de mecanismos de complejación, coordinación, y/o quelación, en lugar de fisisorción.

### II.10- Columnas de flujo continuo y curvas de ruptura.

Los estudios en sistemas de lotes son útiles para determinar condiciones óptimas de operación (pH, pretratamiento, tamaño de partícula, tiempo de contacto, etc.) y también para conocer aspectos básicos de funcionamiento, como así también los mecanismos involucrados durante el proceso de biosorción, pero la aplicación práctica implica la implementación de procesos continuos.

Los sistemas en continuo más estudiados son el de columna de lecho fijo, columna de lecho fluidizado y reactor de mezcla completa. En la Tabla 11 se presentan algunas de las ventajas y desventajas de trabajar con cada uno de estos sistemas. El sistema más elegido para el estudio de biosorción en continuo ha sido el de lecho fijo. En el sistema de lecho fijo, las partículas del biosorbente permiten el paso del fluido de forma tortuosa sin separarse unas de otras, haciendo que la altura del lecho, y en consecuencia, su porosidad, se mantengan constantes. La saturación de la columna es controlada por parámetros como el tiempo, el espacio, y el tamaño de la columna (Volesky, 2001).

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Según Kratochvil y Volesky (1998), este sistema resulta ser el más efectivo para la remoción de metales pesados.

Tabla 11. Comparación entre los diferentes sistemas de columnas.

Tipo de columnas	Ventajas	Desventajas
<b>Columna de lecho fijo</b>	Diseño eficaz; Operación de flujo continuo; Teóricamente se puede escalar de forma ilimitada; Se puede hacer la regeneración y lavado del material en el mismo equipo.	No se puede controlar las suspensiones; Se requiere de una columna alternativa; Sensible a la caída de presión.
<b>Columna de lecho fluidizado</b>	Permite el manejo de las suspensiones; No hay una separación sólido/líquido preliminar, un pretratamiento es necesario.	Aumenta el volumen del reactor; Se necesita de energía para mantener la fluidez del lecho; Las partículas del adsorbente se desgastan y se pierden; Difícil regeneración del adsorbente.
<b>Reactor de mezcla completa</b>	Permite el manejo de las suspensiones; La combinación de regímenes de flujo es posible	Bajo equilibrio de saturación; La concentración de salida del soluto es elevada; La separación de los sólidos adsorbentes es necesaria; Desgaste y pérdida de las partículas adsorbentes.

Fuente: Volesky, 2003.

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 del adsorbato en el efluente en el tiempo  $t$  y  $C_0$  es la concentración del 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 3. A medida que el líquido avanza en la columna, el soluto se va adsorbiendo sobre el adsorbato y el lecho se satura gradualmente. 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 el equilibrio con la concentración del metal en el efluente. En ese 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 dirección del flujo, la adsorción se produce cuando el ión



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 de 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 del proceso, el metal en solución percola a través del lecho activo de la biomasa, que actuaría como una serie de contactores en lote. En consecuencia, la biomasa es cargada en su capacidad máxima.

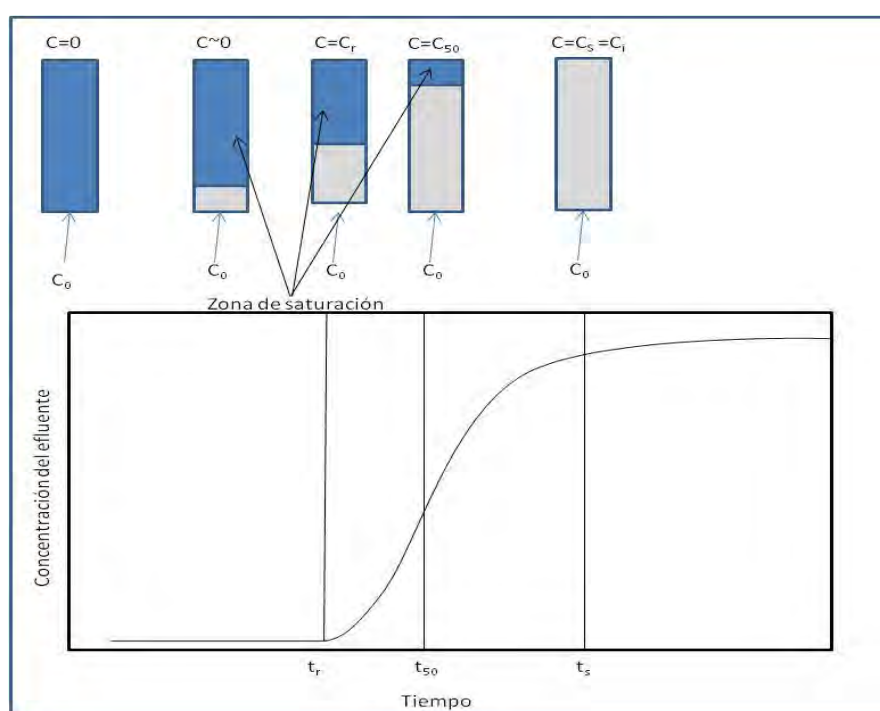


Figura 3. Curva de ruptura. Referencias:  $C_0$  concentración inicial de metal en el efluente de entrada;  $C_{50}$ : concentración del metal a la salida de la columna igual al 50% de la concentración de entrada;  $C_s$  concentración del metal a la salida de la columna igual a la concentración de entrada;  $t_r$ : tiempo de ruptura cuando la concentración en el efluente alcanza el 5% de la concentración de entrada;  $t_{50}$ : tiempo en que la concentración en el efluente alcanza el 50% de la concentración de entrada;  $t_s$ : tiempo de saturación cuando la concentración del efluente alcanza el 90% de la concentración de entrada. Fuente: Chu, 2003.

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” ( $t_r$ ), 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 a la viabilidad y la economía del proceso de adsorción. Otros parámetros útiles son el  $t_{50}$ , tiempo en 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 pesados es favorable: una curva ideal con una pendiente muy alta a partir de  $t_r$  implica que la transferencia de masa no está controlada por difusión. La disminución de la pendiente en la curvas de ruptura (es decir, que la curva sigmoidea se observe “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 empiezan a controlar el proceso. 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, 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 curva.

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 S es simétrica con respecto a este punto debido a un 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.

El diseño de una columna de biosorción, requiere conocer el perfil concentración - tiempo. Desarrollar un modelo que describa dicho perfil, en la mayor parte de los casos es difícil ya que la concentración del metal en el líquido se desplaza a través del lecho, va cambiando y por tanto, el proceso no opera en estado estacionario. Las ecuaciones fundamentales para una columna de lecho fijo dependen del mecanismo responsable del proceso (transferencia de materia desde el líquido a la superficie del sólido, difusión y o reacción en la superficie del sólido) e incluyen balance de materia entre el sólido y el fluido y para el soluto retenido, velocidad del proceso, etc. Todas estas ecuaciones son complejas y requieren de un método riguroso para su resolución, por lo que han sido desarrollados varios modelos más simples, como los modelos de Adams Bohart, de

Thomas, de Yoon y Nelson, BDST, Dosis–Respuesta, SUR y DoSU) que pueden predecir el comportamiento del proceso de biosorción en columna. Algunos de estos modelos fueron aplicados en este trabajo y serán explicados con más detalle en el capítulo III.

### **II.11- Biosorbentes disponibles en el mercado y sus aplicaciones industriales.**

Actualmente en el mercado, se comercializan biosorbentes hechos con algas marinas y de agua dulce y bacterias cuyas denominaciones comerciales son: BIOCLAIM<sub>TM</sub>, ALGASORB<sub>TM</sub>, BIOFIX<sub>TM</sub>.

ALGASORB<sub>TM</sub>, se compone de algas de agua dulce como *Chlorella vulgaris* y BIOCLAIM<sub>TM</sub> de biomasa de bacterias del género *Bacillus sp.* Ambos biosorbentes pueden remover eficientemente iones metálicos de soluciones diluidas (10 a 100 mg.L<sup>-1</sup>) y reducir la concentración de los mismos por debajo de 1mg.L<sup>-1</sup>, además el proceso no se ve afectado por la presencia de otros iones como calcio y magnesio (Hutchins y col, 1997; Kuyucak, 1997). BIOCLAIM<sub>TM</sub>, es capaz de adsorber, oro, cadmio, zinc de soluciones cianhídricas con una eficiencia del más del 99%. No es selectivo, y los metales pueden recuperarse usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na(OH) y agentes complejantes, permitiendo que los gránulos del biosorbente pueden ser regenerados y reusados nuevamente en otro ciclo de adsorción. Respecto de ALGASORB<sub>TM</sub>, se comprobó mediante ensayos de laboratorio, que este biosorbente puede remover y reducir las concentraciones de cadmio y mercurio a niveles por debajo de los estándares requeridos para agua de bebida (Basha y Murthy, 2007). BIOFIX<sub>TM</sub>, es una mezcla de biomosas, musgos, algas, levaduras, cianobacteria (*Spirulina sp.*), plantas (*Lemna sp.* y *Sphagnum sp.*). Esta mixtura de biomosas es tratada con goma de guar y xantanos que le confiere mayor resistencia y luego es inmovilizada en polisulfona. La adsorción de zinc a este biosorbente es cuatro veces más alta que a las resinas de intercambio iónico sintéticas. Tiene una marcada afinidad por los diferentes metales, según el siguiente orden: Al(III)>Cd(II)>Zn(II)>Mn(II) y menor afinidad por Mg(II) y Ca(II). Los metales pueden ser eluidos usando HCl y HNO<sub>3</sub> y el biosorbente puede ser usado en más de 120 ciclos de extracción/elución (Basha y Murthy, 2007).

Otros biosorbentes comercializados son MetaGeneR y RAHCO Bio-beads, son efectivos para la remoción de metales pesados, aplicados a los efluentes industriales de

la galvanoplastia y de la minería. La información sobre sus aplicaciones industriales y otra información es limitada (Atkinson y col., 1998).

### III- MATERIALES Y METODOS

#### III.1- Biosorbentes

##### III.1.1- Origen

Todos los experimentos se llevaron a cabo usando biomasa de arribazón de dos especies de algas marinas marrones: *Macrocystis pyrifera* (Linnaeus) C. Agardh y *Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar. Ambas pertenecen a la clase Phaeophyceae y orden Laminariales. Fueron recolectadas de la costa de Bahía de Camarones y del Golfo Nuevo (Patagonia Argentina) durante los meses de Noviembre a Diciembre de 2006 y 2009.

*Macrocystis pyrifera* consiste en un talo compuesto por un grampón ramificado y largas guías, donde penden las láminas con flotador en sus bases (Figura 1).

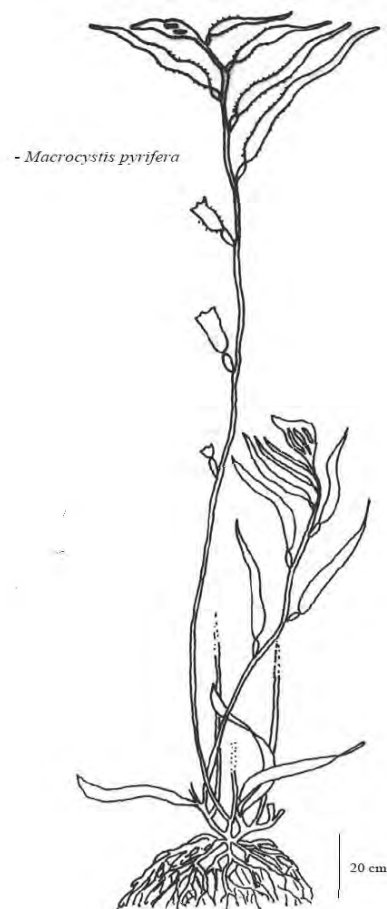


Figura 1. Esquema de un talo de *Macrocystis pyrifera*. Fuente: CENPAT.

Esta alga nativa puede llegar a medir hasta 30 m de longitud (Plana y col., 2007). Habita aguas calmas y frías con temperaturas de 15°C o inferiores y viven fijas sobre fondos rocosos entre 6 a 20 m de profundidad, forman densos bosques submareales (Zertuche y col., 1995). Estos bosques poseen reconocida importancia en los ecosistemas bentónicos. Constituyen hábitat, refugio y alimento de una gran diversidad de especies de invertebrados y peces, así como sustrato para otras especies de algas (Plana y col., 2007). Asimismo, tienen un importante rol como productores primarios, porque a través de la fotosíntesis fijan el carbono en el ecosistema marino. Esta especie es un recurso que se extrae artesanalmente con fines de exportación. En el mercado internacional, se las emplea en la industria de los alginatos, los cuales tienen propiedades espesantes, estabilizantes, emulsificantes o gelificantes y son utilizados en las industrias alimenticia, farmacéutica, cosmética, papelera, textil, de adhesivos entre otras (Acleto, 1986). También es empleada como alimento para el hombre, forraje para los animales, en agricultura y farmacología por su elevado contenido de vitaminas A, B, E y D (Zertuche y col., 1995). En cuanto a su distribución geográfica presenta una distribución bipolar. Habita las costas del Pacífico de América del Norte (México, norte de Baja California y Alaska) y del Sur (desde Lima hasta Cabo de Hornos) (Acleto, 1986; Alveal, 1995); sur de África, Nueva Zelanda, Noruega, Escocia, Japón y Corea. En Argentina se encuentra desde Península de Valdez (Provincia de Chubut) hasta el canal de Beagle (Tierra del Fuego) (Kühnemann, 1970). *M. pyrifera* llega a las costas por los arribazones, depositándose y causando mal olor, provocando un impacto negativo para la actividad turística (Figura 2).



Figura 2. Arribazones de *M. pyrifera* en la Costa de Bahía de Camarones (Patagonia Argentina). (Foto cedida por la Dra. Cecilia Eyra CENPAT).

*Undaria pinnatifida* consiste en un talo compuesto por un grampón ramificado de donde parte el estipe que se prolonga dentro de la lámina, generalmente bipinnada, formando una evidente nervadura no ramificada (Figura 3).

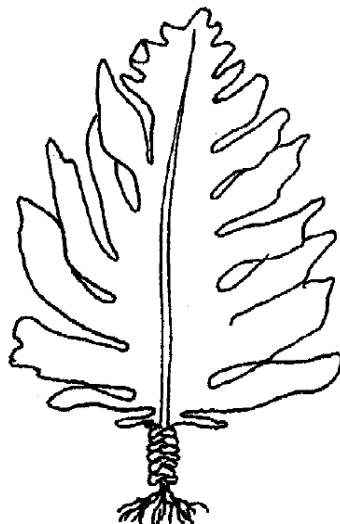


Figura 3. Esquema de un talo de *Undaria pinnatifida*. Fuente: CENPAT

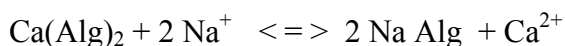
*U. pinnatifida* es originaria de la costa de Japón, Corea y China, donde se cultiva para consumo humano. Se trata de una especie altamente invasora. El tráfico naviero es quizás el vector más importante de dispersión accidental de esta especie (Martin y Bastida, 2008). En Argentina fue detectada por primera vez en 1992 en el Golfo Nuevo (Patagonia norte), donde su ingreso fue atribuido al transporte por medio del agua de lastre de buques internacionales (Piriz y Casas, 1994; Casas y Piriz, 1996).

### **III.1.2- Caracterización fisicoquímica de los biosorbentes**

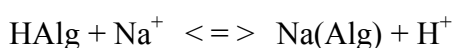
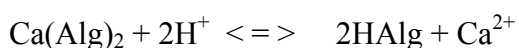
#### III.1.2.1- Cuantificación de alginato

El proceso de extracción de alginato se basa en una serie de reacciones de intercambio iónico que tiene por objeto extraer el alginato que se encuentra en la pared celular y en la matriz intercelular del alga (Hernández–Carmona y Aguirre Wilchis, 1987). El ácido algínico se encuentra como una sal mixta de ácido algínico, donde el calcio es el catión más importante, pero se sabe que pueden estar presentes otras sales como de magnesio,

potasio y sodio, por lo que el proceso tiene por objeto convertir estas sales en alginato de sodio soluble. Esto se puede llevar a cabo de manera directa tratando las algas con un álcali; que generalmente es carbonato de sodio, mediante la siguiente reacción de intercambio iónico:



La extracción es más eficiente si se realiza en dos etapas, tratando primero las algas con ácido:



De esta forma, el alginato de calcio es convertido en ácido algínico, que se mantiene así dentro del alga hasta que es convertido a su forma soluble. Se obtiene una sal con menos color y se reduce la pérdida de viscosidad durante la extracción debido a la presencia los compuestos fenólicos. Éstos se extraen principalmente a pH alcalino, de modo que si la extracción se realiza en un solo paso empleando un álcali directamente se obtiene un producto con mayor coloración y menor viscosidad.

El protocolo de extracción de alginato propuesto por Arvizu-Higuera y col., 1995 fue el utilizado con algunas modificaciones. Consta de varias etapas: pretratamiento, preextracción, extracción, purificación y blanqueamiento.

**Pre-tratamiento:** El objetivo de este paso es eliminar impurezas que puedan ser oxidadas en el proceso de extracción, por ejemplo el manitol, compuestos fenólicos, etc. Para lo cual, se colocaron 20 g de alga seca, molida y tamizada en un vaso de 600 mL con 400 mL de formaldehído al 0,5% p/v con agitación constante a 600 rpm por 30 min. Finalmente se filtró y enjuagó para quitarle el exceso de formaldehído y otros residuos. Luego se colocaron en 300 mL de agua destilada y con HCl concentrado (12M), en cantidad suficiente para llevar a pH 4, manteniendo en agitación por 15 min. Los lavados se realizaron por triplicado, enjuagando con agua destilada al término del tratamiento con movimiento rotatorio manual, eliminando de esta forma, el exceso de ácido.

**Extracción:** A la biomasa de alga conservada de la etapa anterior, se añadieron 500 mL de agua destilada y se llevó a pH 10 con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10% (P/v). Se mantuvo en agitación



constante por 2 horas a 70°C-75°C. Finalmente se filtró al vacío, usando gasa y algodón. Se agregó - agua caliente para facilitar el proceso de filtración.

**Etapas de purificación:** Para obtener las fibras de ácido algínico, a la solución filtrada se le agregó HCl 5% v/v, hasta precipitación completa, lo que se obtiene son unas fibras gelatinosas. Para eliminar el exceso de ácido y otras impurezas, se agregó al ácido algínico una solución de agua y alcohol (1:1), este último paso se repitió dos veces.

Para lograr la solubilización del ácido algínico, las fibras obtenidas se mezclaron con agua destilada aproximadamente 100 mL y lentamente se agregó Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 10% p/v manteniendo el pH dentro del rango de 5-7, de esta forma se obtuvo el alginato de sodio soluble. La solución de alginato de sodio se precipitó con una solución de CaCl<sub>2</sub> 10% P/v en agitación constante, en cantidad suficiente hasta saturación completa. Se obtuvo como precipitado fibras de alginato de calcio, las cuales fueron separadas del medio por filtración. Luego se procedió al blanqueamiento agregando una solución de NaClO 5% (P/v) se mantuvo en agitación no más de 30 minutos hasta el blanqueamiento total. Las fibras se lavaron con una solución de 1:1 de agua: alcohol, repitiendo el procedimiento tres veces. Finalmente, para lograr la conversión del alginato de calcio en ácido algínico se colocaron las fibras en 100 mL de agua y lentamente se fue agregando HCL concentrado hasta alcanzar un valor de pH 2,0. Se realizaron dos lavados más, hasta obtener un valor de pH 1,8. Las fibras se enjuagaron con pequeñas porciones de agua, se filtran y se colocaron en placas de vidrio en estufa a temperatura entre 30-40°C.

La cuantificación de la cantidad de alginato extraído se expresó en porcentaje tomando como referencia la biomasa seca pesada para el proceso de extracción de alginato:

$$\text{Alginato (\%)} = \frac{\text{masa de Alginato (g)} \cdot 100}{\text{masa de alga (g)}}$$

### III.1.2.2- Extracción y cuantificación de proteínas

Para la extracción de las proteínas totales de las algas se siguió el protocolo informado por Barbarino y Lourenço (2005). Para ello se pesaron 50 mg de biomasa de alga, que se mantuvieron en freezer a -70°C durante 24 hs, luego fue colocada en un mortero y se procedió a romper el tejido de las células moliendo durante 5 min. Se agregaron 4 mL

de agua destilada y la muestra fue conservada a 4°C durante 12 hs. Se centrifugó a 10.000 g durante 20 min a 4°C, se colectó el sobrenadante y se conservó a 4°C. Se agregó 1 mL de Na(OH) 1,0N al residuo sólido remanente manteniéndose 1 h en agitación. Luego, se centrifugó a 10.000g durante 20 min. Se colectó el sobrenadante y se combinó con el primer sobrenadante, al cual se le agregó TCA al 25 % en una relación de 2,5:1 (TCA:proteína). El tratamiento se realizó en frío para la precipitación de proteínas. Después se centrifugó a 10.000g durante 20 min a 4°C y se descartó el sobrenadante. Se enjuagó con TCA al 10%. Se centrifugó una vez más a 10.000g durante 20 min a 4°C y se descartó el sobrenadante. A las proteínas precipitadas se volvió a agregar TCA 5% (en relación 5:1). Por último se centrifugó a 10.000g durante 20 min a 4°C, se descartó el sobrenadante y se obtuvo finalmente las proteínas totales precipitadas. La cuantificación de las proteínas se realizó mediante el método de Lowry. Para ello, las proteínas precipitadas se solubilizaron con 0,25 mL de Na(OH) 1N, se mantuvo durante 5 min a 100°C. Se agregó 2,5 mL de reactivo C (50 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2% p/v+ 1mL de CuSO<sub>4</sub>5H<sub>2</sub>O 0,5% p/v en tartrato de sodio y potasio 1% p/v, que se preparó en el momento) y se mantuvo a temperatura ambiente durante 10 min. Por último, se agregaron 0,5 mL del reactivo de Folin diluido (1volumen de Folin comercial con 1 volumen de agua) y se dejó 20 min a 37°C. Se preparó un blanco y una muestra patrón (0,25 mL de albúmina a 200 mg.L<sup>-1</sup>). Se leyó la absorvancia de las muestras a 750 nm frente al blanco en espectrofotómetro (Beckman Coulter USA).

### III.1.2.3- Determinación de materia orgánica

Se pesaron 2,00 g de material biológico seco y se colocaron en un crisol de porcelana, que fue llevado a una mufla a 405 °C durante toda la noche. Luego se esperó hasta que la temperatura de las muestras se estabilizaran y se pesaron las cenizas. La determinación se realizó por duplicado. El porcentaje de materia orgánica se calculó en base a la diferencia entre el peso total del alga y el peso de cenizas obtenidas.

### III.1.2.4- Extracción y cuantificación de carbohidratos totales

Se utilizó el protocolo de determinación de carbohidratos totales propuesto por Adrade y col, 2005, con algunas modificaciones. La biomasa se cortó en un tamaño de partícula

menor a 1,8 mm y se lavó varias veces con agua destilada para sacar el exceso de sales que podría haber sobre la superficie de la misma. Se midió la conductividad eléctrica después de cada lavado hasta alcanzar un valor igual o menor a  $1\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Se pesaron 4,0 g de biomasa y se colocaron en 250 mL de agua destilada manteniendo durante 24 hs en agitación. A continuación, se centrifugó para separar con mayor facilidad el sobrenadante de la biomasa. En este primer paso se obtuvo un sobrenadante con polisacáridos (fracción A).

Se pesaron nuevamente 4,0 g de biomasa que se trataron con una solución KOH al 5% p/v dejando en agitación durante 24 hs a temperatura ambiente. Se centrifugó y se separó la biomasa del sobrenadante que contiene los polisacáridos (fracción B). Finalmente la biomasa fue descartada y se mezclaron las fracciones A y B para obtener un solo extracto, el cual fue utilizado para la determinación de carbohidratos totales. Para ello, 2 mL del extracto se mezcló con 0,5 mL de fenol acuoso al 3% p/v en tubos de ensayo, se agregó rápidamente con pipeta  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (5 mL) y se agitó. Los tubos se enfriaron en baño de hielo durante 30 min y la densidad óptica se midió a 490 nm empleando un espectrofotómetro (Beckman Coulter USA). La curva patrón se preparó tomando 2 mL de solución conteniendo entre 6 y 60  $\mu\text{g}$  de glucosa se mezcló con 0,5 mL de fenol acuoso al 3% en tubos de ensayo. Los controles se prepararon usando 2 mL de agua destilada.

### III.1.2.5- Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de la biomasa (CIC).

La capacidad de intercambiar cationes, o el número de sitios cargados negativamente por unidad de biomasa, puede ser expresada cuantitativamente midiendo una propiedad conocida como la capacidad de intercambio catiónico (CIC). La CIC fue medida por el reemplazo de cationes tal como lo describieron Hawari y Mulligan, 2006.

Para ello, 20 mL de acetato de potasio 1M fueron agregados a 1,0 g de biomasa de alga en un tubo para centrifuga de 50 mL. Las muestras fueron agitadas a 75 rpm durante 30 min. Luego fueron centrifugadas a 2000 rpm durante 10 min. El sobrenadante fue descartado. Este proceso se repitió dos veces. Se agregaron 20 mL de agua destilada a las muestras y se mantuvieron en agitación a 75 rpm durante 30 min. Luego se centrifugó por 10 min a 2000 rpm. El sobrenadante fue descartado. Este paso se repitió

dos veces. Posteriormente, se agregaron 25 mL de acetato de amonio 1M. Las muestras se agitaron por 30 min a 75 rpm y luego se centrifugó a 2000 rpm durante 10 min. El sobrenadante limpio fue colectado en tubos de centrifuga de 50 mL. Este proceso se repitió dos veces. La concentración de potasio fue medida empleando espectrofotómetro de absorción atómica (Shimadzu AA6650, Shimadzu Corporation Kyoto, Japón). El valor de la concentración de potasio expresada como meq.100 g<sup>-1</sup> es igual a la CIC.

### III.1.2.6- Análisis ESEM- EDAX, FT- IR, y análisis de superficie por BET

La biomasa empleada para estos análisis fue lavada varias veces con agua destilada para remover las sales depositadas en la superficie de la pared celular del alga, hasta obtener un agua de lavado con un valor de conductividad eléctrica menor o igual a 1mS.cm<sup>-1</sup>. Luego fue secada en estufa a 50°C hasta alcanzar peso constante. Posteriormente fue analizada usando microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) Quanta FEG con microanálisis de dispersión de energía de rayos X Oxford Inca 350 (EDAX). Con ESEM se caracterizó morfológicamente los dos biomateriales, y mediante los espectros EDAX se determinó los elementos se encontraban presentes sobre biomasa Para el análisis por FT-IR se fabricaron pastillas, con KBr (la fracción de la muestra representaba 0,1% del peso total de la pastilla). El FT-IR permitió determinar los grupos funcionales presentes en cada biomaterial en distintas condiciones para lo cual se empleó un espectrometro FT-IR (Perkin Elmer). Para la determinación de la porosidad se realizó el análisis de la superficie por el método BET para lo cual se utilizó 1 g de biomasa usando gas kripton. Este análisis se realizó por triplicado.

### III.1.3- Estudio de la capacidad de biosorción de las diferentes partes del talo de las algas.

Como se observa en la Figura 4, el talo de cada especie de alga está conformado por diferentes partes. Al inicio del trabajo, se desconocía las propiedades biosorbentes de estas algas, entonces se planteó como hipótesis que había diferencias entre las partes del talo en cuanto a la capacidad de adsorción. Por lo tanto, se decidió procesar por separado cada una de sus partes. Para ello se lavó por separado cada parte del talo varias veces con agua destilada (hasta obtener una conductividad eléctrica en el agua de lavado

menor o igual que  $1 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) se filtró con papel de filtro de calidad técnico y luego fueron secadas a  $50^\circ\text{C}$  en estufa durante 48 hs. Luego se hicieron ensayos de adsorción de Zn(II): a partir de una solución stock de Zn(II) de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  (la cual fue preparada disolviendo  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada), se prepararon 100 mL de soluciones de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de Zn(II). El pH de cada una de ellas fue ajustado en 4,0. A cada erlenmeyer se le agregó 0,4 g de biomasa de cada parte morfológica. Los frascos se mantuvieron en agitación a 160 rpm y se tomó muestras a diferentes tiempos: 2, 5, 8, 10, 20, 30, 45 y 60 min. Las muestras fueron filtradas a través membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  de poro y convenientemente diluidas usando  $\text{HNO}_3$  0,14M para medir la concentración de Zn(II) remanente en la solución empleando un espectrofotómetro de absorción atómica (Shimadzu AA6650, Shimadzu Corporation Kyoto, Japón).

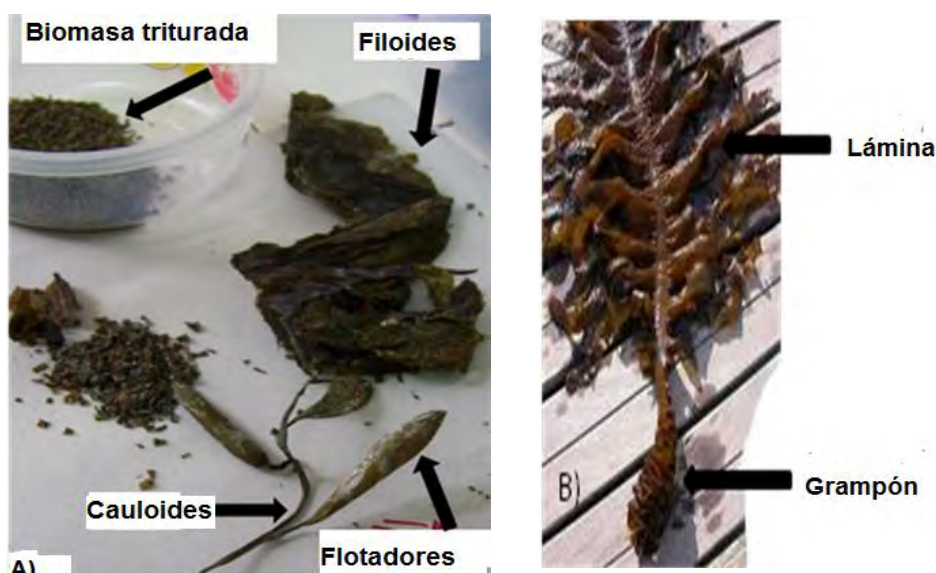


Figura 4. Diferentes partes morfológicas de: A) *M. pyrifera* y B) *U. pinnatifida*.

### III.1.4- Pretratamiento y tamaño de partícula

El empleo de biomasa de algas pardas sin ningún tipo de tratamiento para los estudios de biosorción puede traer dificultades debido a la lixiviación del alginato desde la pared celular a la solución, provocando la pérdida de su capacidad de adsorción y el bloqueo de columnas rellenas con el biomaterial (Gong y col., 2005; Matheickal y Yu, 1999). Es por eso que, antes de comenzar con los estudios de biosorción, se probaron dos

modificaciones químicas de la pared celular de las dos especies de algas, mediante agregado de HCl y CaCl<sub>2</sub>, con el objetivo de lograr la estabilización del biomaterial.

Otro factor importante a tener en cuenta es el tamaño de partícula, ya que de éste depende la superficie que se ofrece para la adsorción y también puede influir en los mecanismos de difusión. Para encontrar las condiciones óptimas de pretratamiento y tamaño de partícula, se realizó el ensayo que se describe a continuación.

El material biológico de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* fue cortado y separado en dos fracciones de tamaño de partícula diferente: una fracción de 0,125- 0,250 mm y la otra de 1,8-2,0 mm. Cada una de estas fracciones fueron tratadas con dos soluciones diferentes: HCl 0,01 M y CaCl<sub>2</sub> 0,2 M (pH 5). Se mantuvieron en agitación a 200 rpm durante 24 hs y luego se secó la biomasa en estufa a 50°C durante 24 hs. Se pesó 0,1 g de material pretratado, se colocó en 50 mL de una solución de 50 mg.L<sup>-1</sup> de Hg(II) (las soluciones de Hg(II) se obtuvieron diluyendo una solución stock de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de Hg preparada a partir de HgCl<sub>2</sub>). El pH del sistema fue ajustado a 6,0 (con NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Los frascos se mantuvieron en agitación a 200 rpm durante 24 hs. Se realizó un sistema control, que consistió en la biomasa lavada únicamente con agua bidestilada. Al finalizar el ensayo se midió el pH y se tomaron dos muestras de cada frasco que fueron filtradas a través de membrana de 0,45µm. La concentración de Hg(II) en las muestras se determinó con espectrofotómetro de absorción atómica asociado a plasma inductivo (ICP-AES Activa-M, Jobin Yvon, Longjumeau, France).

Para comprobar la necesidad de la aplicación de un tratamiento a la biomasa de ambas especies de algas, se realizaron estudios cinéticos de Zn(II) y Cd(II) en sistemas monocomponentes empleando biomasa de *M. pyrifera* sin y con tratamiento de CaCl<sub>2</sub> 0,2 M. Para lo cual se prepararon soluciones individuales de Zn(II) y Cd(II) cuya concentración fue de 50 mg L<sup>-1</sup>. Las soluciones de Zn(II) se ajustaron a pH 4,0 y las de Cd(II) a pH 3,0. La concentración de la biomasa tratada con CaCl<sub>2</sub> 0,2M y sin tratamiento fue de 0,2 % p/v. Los frascos fueron mantenidos en agitación a 160 rpm en un cuarto con control de temperatura a 20°C. Las muestras se colectaron a diferentes intervalos de tiempo durante 24 hs, luego fueron filtradas con membrana de 0,45µm. La concentración de Zn(II) y Cd(II) en las muestras se determinó con espectrofotómetro de absorción atómica asociado a plasma inductivo (ICP-AES Activa-M, Jobin Yvon, Longjumeau, France).

### **III.1.5- Titulación Ácido-Base**

Se mezclaron 2,0 g de biomasa tratada con  $\text{CaCl}_2$  (0,2M) con 100 mL de HCl 0,10 M y colocó en agitación a 160 rpm durante 1 h a temperatura ambiente. Luego, la biomasa protonada fue recuperada mediante filtración con papel de filtro técnico. Para quitarle exceso de ácido, la biomasa fue lavada con agua destilada y luego secada en estufa a  $50^\circ\text{C}$  durante 24 hs. Una muestra de la solución ácida fue filtrada a través de membrana de  $0,45\mu\text{m}$  para realizar la determinación del calcio liberado desde la pared celular del alga, empleando un espectrofotómetro de absorción atómica (Shimadzu AA6650, Shimadzu Corporation Kyoto, Japón). Del total de biomasa protonada, se colocaron 0,1 g en erlenmeyers que contenían 100 mL de solución de NaCl 1,0 mM. Se procedió a la titulación agregando a la suspensión cantidades sucesivas de NaOH estandarizado bajo una atmósfera de nitrógeno. Se registró cada valor de pH, el cual fue medido empleando un pH-metro (ORION 3 STAR pH Benchtop- Thermo Electron Corporation). Todas las titulaciones se realizaron por triplicado.

### **III.2- Cinética de adsorción**

#### **III.2.1- Sistemas con un solo componente**

El estudio de la cinética del proceso de biosorción se realizó mezclando 1,0 g de biomasa (pretratada con  $\text{CaCl}_2$  0,2M y tamaño de partícula de 1,18-2 mm) con 50 mL de solución individual de Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) de concentración  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Se ajustó el valor inicial de pH de las soluciones a diferentes valores pH: 3,0 4,0 y 5,0. Las soluciones de Hg(II) además, fueron ajustadas a pH 6,0. Luego, se dejaron en agitación a 160 rpm a  $25^\circ\text{C}$  y se tomaron muestras a diferentes tiempos durante 24 hs, con excepción del Hg(II), cuyo tiempo de muestreo se extendió por 72 hs. Al finalizar el ensayo se midió el pH final en cada frasco y se tomaron muestras de las soluciones, las cuales fueron filtradas con membrana de  $0,45\mu\text{m}$  de poro para determinar la concentración del metal remanente en solución empleando un espectrofotómetro de absorción atómica asociado a plasma inductivo (ICP-AES Activa-M, Jobin Yvon, Longjumeau, France).

### **III.2.2- Sistemas bicomponentes**

Para estudiar el efecto de la presencia simultánea de dos metales en la cinética del proceso, se prepararon las siguientes soluciones bimetálicas: Hg(II)-Zn(II), Hg(II)-Cd(II), Hg(II)-Ni(II), ajustadas a pH 5,0 y Zn(II)-Cd(II) ajustadas a pH 4,0. La concentración final de cada uno de los metales en la solución bimetálica fue de 0,25 mmol.L<sup>-1</sup>. Las condiciones experimentales (temperatura, dosaje de adsorbente, velocidad de agitación) y las de muestreo fueron exactamente iguales a las definidas para las soluciones monometálicas. Los ensayos se realizaron por duplicado.

### **III.3- Estudios de equilibrio en discontinuo**

#### **III.3.1- Isotherma de adsorción de un solo componente**

El estudio de equilibrio de biosorción de los metales seleccionados, se realizó variando únicamente la concentración del metal (10-400 mg.L<sup>-1</sup>) bajo las condiciones óptimas de pH y de tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, obtenidos en ensayos previos. Una vez alcanzado el equilibrio, se procedió a medir el pH final y a tomar muestras de las soluciones y del biosorbente. Las soluciones fueron filtradas con membrana de 0,45 µm de poro para determinar la concentración del metal remanente en solución y la de los metales livianos de intercambio, empleando un espectrofotómetro de absorción atómica asociado a plasma inductivo (ICP-AES Activa-M, Jobin Yvon, Longjumeau, France) y espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 6650 (Shimadzu Corporation Kyoto, Japón). La biomasa se empleó para análisis por ESEM-EDAX y FT-IR. En este caso las muestras fueron procesadas de igual modo al descrito en la sección III.1.2.6.

#### **III.3.2- Isotherma de adsorción de dos componentes**

Los estudios de equilibrio de la adsorción de un metal en presencia de otro se estudiaron en los siguientes sistemas bicomponentes: Hg-Zn, Hg-Cd, Hg-Ni, Zn-Cd, Zn-Ni, Cd-Ni. La concentración de ambos metales se varió de 0,05 a 1 mM en cada uno de los sistemas, utilizando concentraciones iguales de cada ión. En el caso de las soluciones mixtas con Hg(II) el pH fue ajustado en 5,0; mientras que en todos los otros casos el pH



fue regulado en 4,0. Los sistemas bicomponentes de Hg(II) se mantuvieron en agitación a 160 rpm durante 24 hs, mientras que los otros sistemas mixtos necesitaron 2 hs de contacto para alcanzar el equilibrio. Se midió el pH final y las muestras fueron filtradas con membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de poro para medir los metales pesados y livianos remanentes en solución, para lo cual se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica asociado a plasma inductivo (ICP-AES Activa-M, Jobin Yvon, Longjumeau, France) o un espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 6650 (Shimadzu Corporation Kyoto, Japón). La biomasa recuperada de estos sistemas se empleó para análisis por ESEM-EDAX y FT-IR. En este caso las muestras fueron procesadas de igual modo al descrito en la sección III.1.2.6.

### III.4- Estudios de adsorción en continuo

Para la realización de estas experiencias se emplearon dos columnas de vidrio de 2,5 cm de diámetro interno y 15 cm de altura, cada una de las cuales fueron rellenas con 5,210 g de biomasa seca de *U. pinnatifida* y *M. pyrifera*. Se colocó lana de vidrio tanto en la parte inferior como en la parte superior de las columnas, para que el relleno quede empaquetado. Se midió la altura ocupada por el material de relleno, la cual fue de 8 cm en el caso de *M. pyrifera* y de 6 cm para *U. pinnatifida*. Como primera variable se analizó el caudal de entrada de la solución metálica a la columna. Los caudales ensayados fueron: 50  $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$  y 120  $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ . Se preparó una solución de Zn(II) de 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a partir de una solución stock de Zn(II) de 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . El pH fue ajustado en 4,0. La solución fue ingresada por el fondo de la columna empleando una bomba peristáltica (Watson Marlow 101 U/R Cronimo S.A), saliendo de la misma por rebalse. Este modo de operación favorece un contacto más homogéneo entre la biomasa y la solución de metal, evitando la formación de canales preferenciales. Antes de pasar la solución metálica se humedeció el material de relleno con agua destilada. Este procedimiento es sumamente importante, porque evita una disminución repentina de la concentración del metal en la solución de salida o sea una rápida adsorción del metal por la biomasa seca, sobre todo en el primer momento que toma contacto la biomasa con la solución (Vieira y col., 2008). A la salida de las columnas, se tomaron muestras a diferentes tiempos que fueron filtradas con membrana de 0,45 $\mu\text{m}$  de poro para determinar la concentración del metal pesado mediante el empleo de un

espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 6650 (Shimadzu Corporation Kyoto, Japón). Los ensayos en columnas fueron realizados a temperatura ambiente.

Una vez seleccionado el caudal óptimo de trabajo, se analizó la capacidad de adsorción de ambos biosorbentes empleando sistemas monocomponentes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) y bicomponentes de Zn(II)-Cd(II), Zn(II)-Ni(II) y Cd(II)-Ni(II). Las concentraciones empleadas fueron fijadas en 50 mg.L<sup>-1</sup> para las soluciones monocomponentes y 0,25 mM de cada componente en las soluciones bicomponentes. Las soluciones monocomponentes de Zn(II) y Ni(II) y todos los sistemas bicomponentes se ajustaron a un pH inicial de 4,0 mientras que las soluciones de Cd(II) y Cr(III) fueron ajustadas a pH 3,0. A diferentes tiempos se tomaron muestras a la salida de cada columna que fueron filtradas con membrana de 0,45µm de poro para determinar la concentración del metal pesado adsorbido y el Ca<sup>2+</sup> liberado desde la pared celular del alga, mediante el empleo de un espectrofotómetro de absorción atómica (Shimadzu AA 6650, Shimadzu Corporation Kyoto, Japón).

El pH final a la salida de la columna fue medido. Cuando la columna se saturó, se procedió a retirar la biomasa, se la lavó con agua destilada para eliminar el exceso de metal, luego se la secó a 50°C durante 24 hs.

### **III.5- Estudios de desorción**

#### **III.5.1- Desorción en lote**

Los estudios desorción fueron llevados a cabo en sistemas en lote. Se pesaron 0,2 g de biomasa que provenía de los sistemas monocomponentes de Zn(II) o Cd(II). Se las puso en contacto con 50 mL de soluciones de HNO<sub>3</sub>, EDTA o Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; en dos concentraciones diferentes: 0,1M y 0,01M. Los erlenmeyers fueron mantenidos en agitación a 160 rpm y 20°C. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de contacto (30, 60, 180, 540, 720 y 1440 min) y la concentración del metal remanente en solución fue medido con espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 6650 (Shimadzu Corporation Kyoto, Japón).

El porcentaje de metal desorbido ( $M_{des}\%$ ) fue calculado teniendo en cuenta la cantidad de metal adsorbido por la biomasa y la concentración final del ión metálico desorbido en el medio, tal como lo indica la siguiente ecuación:

$$\%M_{des} = \frac{M_{des}}{M_{ads}} \times 100$$

Donde  $M_{des}$  y  $M_{ads}$  son la cantidad de ión metálico en solución después de la desorción y la cantidad de metal presente inicialmente en la biomasa (mg o mmol) respectivamente.

### III.5.2- Desorción en continuo

La biomasa cargada con metal fue empleada para realizar los estudios de desorción en columnas, para lo cual se emplearon las mismas columnas que en los ensayos de adsorción, utilizando como eluyente  $\text{HNO}_3$  0,14 M (elegido de acuerdo a los resultados de desorción en lote), el cual ingresó a la columna por el fondo empleando una bomba peristáltica (Watson Marlow 101 U/R). Todas las demás condiciones experimentales de caudal y temperatura fueron las mismas que las empleadas durante la adsorción en continuo. Previo al ingreso del eluyente, se hidrató la biomasa seca cargada con metal, para evitar una sobreestimación de la cantidad de metal desorbido. A la salida de la columna se tomaron muestras a diferentes tiempos, se filtraron con membrana 0,45 $\mu\text{m}$  de poro para determinar la concentración del metal desorbido y la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  liberado por la pared celular de la biomasa, para lo cual se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 6650 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japón). Se hicieron tres ciclos de adsorción-desorción para evaluar la eficiencia del proceso.

### III.6- Análisis de los datos

La cantidad de metal adsorbido en los sistemas en lote fue calculado mediante la ecuación de balance de masa:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (1)$$

dónde:

$q$ : cantidad de metal adsorbido por unidad de masa de biosorbente ( $\text{mg.g}^{-1}$  o  $\text{mmol.g}^{-1}$ )

$C_i$  y  $C_f$ : concentración de adsorbato inicial y final, respectivamente ( $\text{mg.L}^{-1}$  o  $\text{mmol.L}^{-1}$ )

$V$ : volumen de la solución (L)

$m$ : masa del biosorbente (g)

Para el análisis de los resultados experimentales de adsorción en continuo mediante diferentes modelos matemáticos se necesita la determinación de los siguientes parámetros:

El volumen del efluente,  $V_f$  (mL) puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$V_f = Q.t_{total} \quad (2)$$

dónde  $t_{total}$  es el tiempo total en min;  $Q$  es el caudal en ( $\text{mL.min}^{-1}$ ) que circula por la columna.

El área bajo la curva de ruptura, entre los límites apropiados, representa la cantidad total del metal retenido (o la capacidad máxima de la columna),  $q_{total}$  en mg, para una determinada concentración de alimentación puede determinarse por la integración,

$$q_{total} = QC_0t_{total} - \frac{Q}{V} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_R dt \quad (3)$$

dónde  $C_r$  es la concentración de metal en el efluente  $\text{mg.L}^{-1}$ .

La cantidad total de metal que pasa por la columna,  $m_{total}$  en mg puede ser calculada mediante la siguiente expresión:

$$m_{total} = \frac{C_i Q_{total} t}{1000} \quad (4)$$

y el porcentaje total de metal retenido durante la operación de la columna se puede obtener como:

$$\%Retenido = \frac{q_{total}}{m_{total}} 100 \quad (5)$$

Al igual que en los procesos que ocurren en discontinuo, los estudios de equilibrio en columna requieren del conocimiento de la capacidad  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$  o  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) y la concentración de metal que permanece en solución luego de alcanzar el equilibrio,  $C_{eq}$  ( $\text{mg.L}^{-1}$  o  $\text{mmol.L}^{-1}$ ) y pueden ser determinados por las siguientes expresiones:

$$q = \frac{q_{total}}{m} \quad (6)$$

$$C_{eq} = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_f} 1000 \quad (7)$$

donde  $m$ , representa la cantidad de sorbente utilizada en la columna en g.

### III.7- Modelos matemáticos

#### III.7.1- Sistema de biosorción en discontinuo: Cinética de adsorción

El estudio cinético del proceso de biosorción permite determinar la velocidad con que los contaminantes son retirados del medio acuoso. En este sentido, se han propuestos numerosos modelos cinéticos para describir el mecanismo por el que transcurre el proceso de biosorción. Este mecanismo es, en la mayor parte de los casos, bastante complejo y puede involucrar reacciones químicas entre grupos funcionales del adsorbente y los iones metálicos, reacciones de intercambio iónico y/o formación de complejos. Además hay que tener en cuenta los procesos de transferencia de materia, como la transferencia de especies en el seno de la fase líquida, difusión del adsorbato de la fase líquida hasta la superficie del sólido, difusión en el interior de los macroporos o microporos (Ho y col., 2001).

Las cinéticas de adsorción fueron analizadas con dos modelos cinéticos diferentes: de Pseudo-primer orden y de Pseudo-segundo orden. Las ecuaciones de velocidad de reacción fueron inicialmente diseñadas para describir las reacciones químicas en sistemas homogéneos; sin embargo, han sido empleadas frecuentemente para la

descripción de las cinéticas de adsorción desestimando los mecanismos de difusión (El-Sikaily y col., 2007).

### III.7.1.1- Modelo cinético de Lagergren- reacción de orden 1.

Lagergren (1898) propuso la siguiente ecuación para la adsorción de solutos de una solución líquida:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_{eq} - q(t)) \quad (8a)$$

dónde  $q_{eq}$  y  $q(t)$  son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo  $t$ , respectivamente, en  $\text{mmol.g}^{-1}$  y  $k_1$  es la constante de velocidad de Pseudo-primer orden  $(\text{min})^{-1}$ .

Integrando la expresión entre las condiciones límites  $t=0$ ;  $q(t)= 0$ ; y  $t=t$ ;  $q(t)= q(t)$  se obtiene:

$$\log\left(\frac{q_{eq} - q(t)}{q_{eq}}\right) = \frac{-k_1}{2,303} \cdot t \quad (8b)$$

representando los valores de  $\log q_{eq} - q(t)$  vs  $t$ , se puede obtener el valor de la constante de velocidad de  $k_1$  a partir de la pendiente.

### III.7.1.2- Modelo cinético de Ho- reacción de orden 2.

Ho (2006) desarrolló un modelo cinético que utiliza la ecuación de segundo orden:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_{eq} - q(t))^2 \quad (9a)$$

y después de integrar considerando  $q(0)=0$  se obtiene:

$$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{1 + q_{eq} k_2 t} \quad (9b)$$

Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente manera:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (9c)$$

Donde:  $q_{eq}$  (mmol.g<sup>-1</sup>), la capacidad de adsorción en el equilibrio y  $k_2$  [g.(mg·min)<sup>-1</sup>], la constante de velocidad de Pseudo-segundo orden pueden obtenerse a partir de la pendiente y de la ordenada al origen de la recta  $t/q(t)$  vs  $t$ .

### III.7.1.3- Cinética de adsorción controlada por la transferencia externa de masa

La predicción del paso que limita la velocidad de la reacción es un factor importante que debe ser considerado en un proceso de adsorción. Los procesos de sorción sólido-líquido pueden dividirse en tres pasos: (i) transferencia de masa del adsorbato desde el líquido a la superficie de la partícula (difusión de la capa límite), (ii) adsorción a un sitio exterior, (iv) difusión intra partícula. Por lo tanto, la adsorción de los iones metálicos puede ser controlada por la transferencia de masa a través de la película límite del líquido o por la transferencia de masa intra-partícula. El coeficiente de transferencia externa de masa,  $\beta_L$  (cm.s<sup>-1</sup>) del ión metálico unido a la película de líquido puede ser evaluado usando la ecuación propuesta por Gupta y col (2001):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1 + mk_a}\right) = \ln\left(\frac{mk_a}{1 + mk_a}\right) - \left(\frac{1 + mk_a}{mk_a}\right) \beta_L \cdot S_s t \quad (10)$$

dónde  $C_t$  y  $C_o$  (ambos en mg.L<sup>-1</sup>) corresponde a la concentración de adsorbato en el tiempo  $t$  y cero, respectivamente,  $k_a$  (L.g<sup>-1</sup>) es la constante que se obtiene multiplicando las constantes de Langmuir  $q_m$  y  $b$ ,  $m$  (g.L<sup>-1</sup>) y  $S_s$  (cm<sup>2</sup>.L<sup>-1</sup>) corresponden a la masa del adsorbente y el área superficial por unidad de volumen de la solución respectivamente. El coeficiente de transferencia de masa  $\beta$  (cm.s<sup>-1</sup>) puede calcularse a partir de la recta  $\ln[(C_t/C_o)-(1/1+mk_a)]$  vs  $t$ .

### III.7.1.4- Cinética de adsorción controlada por la difusión intrapartícula

Morris y Weber (1962) estudiaron la adsorción de compuestos orgánicos sobre carbón activado establecieron una relación lineal entre la fracción de soluto adsorbido y el

carbón activado a través del tiempo. En ese caso la adsorción fue controlada por la difusión intrapartícula, la cual puede ser representada por la siguiente ecuación

$$q_t = K_{dif}t^{1/2} + C \quad (11)$$

dónde  $C$  es la intercepción y  $K_{dif}$  es la constante de velocidad de la difusión intrapartícula. Representando  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  se puede obtener  $K_{dif}$ .

### III.7.2- Sistema de biosorción en discontinuo: Isotherma de adsorción monocomponente

Como ya se ha mencionado, el proceso de biosorción tiene lugar entre una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente), que generalmente es agua y que tiene las especies metálicas disueltas que van hacer sorbidas (sorbato). Si existe una afinidad del sorbente por el sorbato, éste último es atraído por el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. El equilibrio de biosorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de adsorción) que relacionan la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura constante (Ho y col., 2002).

Aunque son numerosos los modelos que aparecen en bibliografía para el estudio de equilibrio en los sistemas de biosorción los más ampliamente usados son el modelo Langmuir y modelo de Freundlich (Volesky, 2003). En este trabajo se han usado estos dos modelos, así como el modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) para describir el equilibrio de biosorción de distintos adsorbatos (Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III)) empleando *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* como adsorbentes.

#### III.7.2.1- Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir (Langmuir, 1918) fue originariamente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activado y ha sido generalmente utilizado para la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la



atracción entre los iones metálicos y la superficie del material adsorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y se asume, por un lado que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez que el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en ese sitio (Davis y col., 2003). La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q = \frac{bq_m C_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (12a)$$

dónde  $q$  y  $q_m$  ( $\text{mg.g}^{-1}$  o  $\text{mmol.g}^{-1}$ ), representan respectivamente la capacidad de adsorción en el equilibrio y la capacidad máxima de adsorción cuando se alcanza la saturación de la monocapa;  $C_{eq}$  es la concentración final en el equilibrio ( $\text{mg.L}^{-1}$  o  $\text{mmol.L}^{-1}$ );  $b$  es el coeficiente de afinidad ( $\text{L.mg}^{-1}$  o  $\text{L.mmol}^{-1}$ ), es función de la afinidad entre el soluto y el adsorbente, en efecto su valor aumenta con la fuerza de la interacción y depende de la temperatura, siguiendo una relación tipo Arrhenius:  $b = b_0 e^{(-AT)}$

Existen dos formas de determinar los parámetros  $b$  y  $q_m$  de la ecuación de Langmuir mediante la linealización de la Ec. (12a) (Zhou y col., 1998):

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_{eq}} \quad \text{Forma I (Linealización de Stumm y Morgan)} \quad (12b)$$

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad \text{Forma II (Linealización de Weber)} \quad (12c)$$

Por lo general la Forma II permite la mejor aproximación, por lo tanto será la utilizada en este trabajo de tesis. Por lo que, representando  $C_{eq}/q$  vs  $C_{eq}$  se obtendría una línea recta cuya pendiente y ordenada al origen determinarían los valores de  $q_m$  y  $b$ .

### III.7.2.2- Modelo de Freundlich

Freundlich (1906) estudiando la sorción sobre carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre la cantidad de soluto sorbido y la concentración de equilibrio, dada por la siguiente expresión:

$$q = K C_{eq}^{1/n} \quad (13a)$$

dónde  $q$  es el metal adsorbido en el equilibrio ( $\text{mmol.g}^{-1}$ );  $C_{eq}$  es la concentración final en el equilibrio ( $\text{mmol.L}^{-1}$ );  $K$  es una constante de equilibrio ( $\text{mmol.g}^{-1})(\text{L.mmol}^{-1})^{1/n}$  sobre la capacidad de biosorción y  $n$  es un parámetro empírico relacionado con la afinidad entre el sorbato y el adsorbente. Los parámetros de esta ecuación pueden obtenerse por medio de la regresión lineal, después de la linealización de la ecuación:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (13b)$$

De forma que representando el log de  $q$  vs log  $C_{eq}$  de los valores de la pendiente y ordenada al origen se puede obtener los parámetros de la isoterma de Freundlich  $K_f$  y  $n$ .

### III.7.2.3- Modelo de Dubinin-Radushkevich.

La isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) permite caracterizar la naturaleza del proceso de biosorción como un proceso físico o químico. La forma lineal de la ecuación del modelo D-R puede escribirse como:

$$\ln q_{eq} = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (14a)$$

dónde  $q_{eq}$  es la cantidad de metal adsorbido por unidad de peso de biomasa ( $\text{mol.g}^{-1}$ );  $q_m$  es la máxima capacidad de biosorción ( $\text{mol.g}^{-1}$ ),  $\beta$  es el coeficiente de actividad de biosorción ( $\text{mol.J}^{-1}$ ), y  $\varepsilon$  es el potencial de Polanyi ( $\varepsilon = RT \ln(1+1/C_{eq})$ ). La energía de sorción ( $E$ ;  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (14b)$$

Cuando el valor de  $E$  se encuentra dentro del rango de 8-16 ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ), el mecanismo predominante es el de quimiosorción.

### III.7.3- Sistema de biosorción en discontinuo: Isotherma de adsorción bicomponente

Cuando varios componentes se encuentran presentes en la solución, se produce interferencia y competición entre los mismos por los sitios de adsorción. Esto hace que los modelos aplicados a los sistemas monocomponentes resulten inaplicables requiriéndose, de modelos matemáticos mucho más complejos (Shahzad Baig y col., 2009).

La isoterma de biosorción en sistemas bicomponentes puede ser analizada con el Modelo Competitivo de Langmuir, cuyas ecuaciones son las siguientes (donde 1 y 2 corresponden a los dos solutos presentes simultáneamente en la solución):

$$q_1 = \frac{q_{m1}b_1C_{eq1}}{1 + b_1C_{eq1} + b_2C_{eq2}} \quad (15a)$$

$$q_2 = \frac{q_{m2}b_2C_{eq2}}{1 + b_2C_{eq2} + b_1C_{eq1}} \quad (15b)$$

Teóricamente, los parámetros  $q_m$  y  $b$  usados en la Ecs. (15a) y (15b) pueden obtenerse aplicando la Ec. (12a) para sistemas monocomponentes. Sin embargo, la afinidad de la biomasa por cada uno de los componentes en sistemas binarios puede cambiar por la presencia del otro componente, por lo tanto estos parámetros deben ser calculados mediante un arreglo matemático de las Ec. (15 a y b) y su regresión lineal de acuerdo a las Ecs. (16a) y (16b):

$$C_{eq1} \left( \frac{q_{m1}}{q_1} - 1 \right) = \frac{1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \cdot C_{eq2} \quad (16a)$$

$$C_{eq2} \left( \frac{q_{m2}}{q_2} - 1 \right) = \frac{1}{b_2} + \frac{b_1}{b_2} \cdot C_{eq1} \quad (16b)$$

Donde los valores de  $q_{m,i}$  son los mismos valores obtenidos en los sistemas monocomponentes; y  $b_1$  es el coeficiente de afinidad del metal 1 en presencia del metal 2 y  $b_2$  es el coeficiente de afinidad del metal 2 en presencia del metal 1. Como las Ecs (16a) y (16b) usan el valor de  $q_m$  obtenido de los sistemas monocomponentes, se las llama “aproximaciones” a la ecuación de Langmuir (Oliveira y col., 2011).

Otro modelo que representa los datos de equilibrio de biosorción en sistemas bicomponentes es el Modelo No Competitivo de Langmuir, representado por la Ec. (17) (Fagundes –Klen y col., 2007):

$$q_t = \frac{q_m b_1 C_1 [1 + \left(\frac{K}{b_1}\right) C_2]}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + 2K C_1 C_2} \quad (17)$$

Donde  $q_t$  es la cantidad total de ambos metales ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ) adsorbidos en el equilibrio,  $b_1$  y  $b_2$  son los coeficientes de afinidad para cada uno de los metales en sistemas bicomponentes,  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción para ambos metales ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ) y  $K$  es la recíproca del coeficiente de afinidad ( $b_i^{-1}$ ) para ambos metales. La Ec. (12a) es usada para determinar  $q_m$  y  $b$  de una biosorción individual o total mediante un sencillo arreglo matemático, ignorando los efectos físico-químicos de la competición. Estos resultados son usados para comparar la constante de afinidad acumulativa de Langmuir ( $b_{1y2}$ ) con el coeficiente de afinidad que se calcula mediante una ecuación semi-empírica (Oliveira y col., 2011):

$$b_{1y2} = \frac{1}{\frac{1}{b_1'}} + \frac{1}{\frac{1}{b_2'}} \quad (18)$$

Donde  $b_1'$  y  $b_2'$  son las constantes de afinidad de Langmuir para el metal 1 y 2, respectivamente, obtenidas aplicando directamente la Ec. (12a) para sistemas monocomponentes.

En el modelo de Langmuir original Ec. (12a), la especie química 1 y 2 compiten por la ocupación del mismo sitio activo. Jain y Snoeyink (1973) propusieron un modelo de adsorción para sistemas de bicomponentes basado en la hipótesis de que una parte de la adsorción ocurre sin competición. Este modelo requiere que  $q_{m1} \neq q_{m2}$ . La siguiente ecuación describe el modelo (Fagundes –Klen y col., 2007):

$$q_1 = \frac{(q_{m1} - q_{m2})b_1 C_{eq1}}{1 + b_1 C_{eq1}} + \frac{q_{m2} b_1 C_{eq1}}{1 + b_1 C_{eq1} + b_2 C_{eq2}} \quad (19)$$

$$q_2 = \frac{q_{m2} b_2 C_{eq2}}{1 + b_1 C_{eq1} + b_2 C_{eq2}} \quad (20)$$

El primer término que se encuentra a la derecha de la Ec. (19) es la expresión de la isoterma de Langmuir para la adsorción no competitiva de la especie 1 sobre un limitado número de sitios de adsorción sin competencia (lo que corresponde a  $q_{m1}-q_{m2}$ ). El segundo término representa la adsorción competitiva de la especie 1 que se adsorbe sobre los sitios  $q_{m2}$ . La adsorción de las especies 2 que se adsorben sobre los sitios  $q_{m2}$  con competencia de la especie 1 puede calcularse con la Ec. (20).

### III.7.4- Sistema de biosorción en continuo

Se describen a continuación los modelos que han sido aplicados para este trabajo, atendiendo fundamentalmente a las condiciones de aplicación de cada uno de ellos. Estos modelos relacionan los parámetros fundamentales de diseño de las columnas como concentración, tiempo y longitud de la columna. Una vez obtenidos los parámetros de los modelos, estos se pueden utilizar para predecir el comportamiento del sistema con otros caudales y concentraciones iniciales sin necesidad de realizar otros ensayos adicionales.

#### III.7.4.1- Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es usado tradicionalmente para predecir la capacidad máxima de adsorción de un adsorbente y de predecir el perfil concentración-tiempo de un efluente. Este modelo presenta la siguiente forma (Thomas, 1944):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 X - C_0 V)\right]} \quad (21a)$$

Dónde  $k_{Th}$ , es la constante de Thomas ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ),  $q_0$ : concentración máxima de soluto en la fase sólida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $X$  es la cantidad de adsorbente en la columna (g)

La forma lineal del modelo de Thomas es representada por la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - \frac{k_{Th} C_0}{1000Q} V_{ef} \quad (21b)$$

Si se representa  $\ln(C_0/C - 1)$  frente al  $V_{ef}$  o el tiempo para un caudal determinado, de la pendiente y ordenada al origen se obtienen los parámetros del modelo:  $k_{Th}$  y  $q_0$

Aunque este modelo sea el más utilizado para describir el comportamiento de adsorción en una columna, tiene una limitación relacionada con que su derivación se basa en una cinética de segundo orden.

### III.7.4.2- Modelo de Yoon y Nelson

Yoon y Nelson desarrollaron un modelo simple dirigido a la adsorción de gases o vapores sobre carbón activado (Yoon y Nelson, 1984). El modelo supone que la velocidad con que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad que no se adsorba sobre el adsorbente. El modelo de Yoon y Nelson además de ser menos complejo que otros, no requiere datos relativos a las características del adsorbato, el tipo de adsorbente o las propiedades físicas del lecho. No se puede vincular la curva de ruptura con el sistema característico pero permite una fácil comparación de estas curvas en función de las variaciones operacionales.

Cuando una corriente con un adsorbato fluye a través de un lecho fijo de adsorbente, algunas de las moléculas de aquel se unen en los sitios activos, y otras pasan a través del lecho. Si la corriente pasa continuamente, llegará un momento en que todos los puntos activos se saturen con las moléculas de adsorbato. Si se denomina  $Q$  a la probabilidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente y  $P$  a la probabilidad de que no se adsorba:

$$P = 1 - Q = \frac{C}{C_0} \quad (22a)$$

y el modelo quedaría representado por la siguiente ecuación:

$$-\frac{\Delta Q}{\Delta t} \propto QP \quad (22b)$$

Las razones para esta suposición se basan en la observación de que la velocidad de cambio en la concentración del efluente,  $\Delta C/\Delta t$ , es proporcional a  $C$  y al número de puntos activos en un momento determinado, puesto que la velocidad de adsorción es proporcional a la velocidad de colisiones moleculares con sitios no ocupados.

Introduciendo la constante de proporcionalidad,  $k_{YN}$ , ( $\text{min}^{-1}$ ) y teniendo en cuenta la Ec. (22b) se obtiene:

$$-\frac{\partial Q}{\partial t} = k_{YN}Q(1-Q) \quad (22c)$$

Integrando esta expresión y considerando que la constante es independiente del tiempo se llega a la siguiente expresión,

$$\ln \frac{Q}{1-Q} = k_{YN}(\tau - t) \quad (22d)$$

Dónde  $\tau$  es el tiempo requerido para retener el 50 % de adsorbato inicial.

En este punto se cumple que  $Q=1/2$  y por lo tanto  $P=1/2$ . La ecuación también se puede expresar de la siguiente forma:

$$\ln \frac{P}{1-P} = k_{YN}(\tau - t) \quad (22e)$$

Sustituyendo  $P$  por su valor, en la Ec. (22e), y reordenando la expresión:

$$P = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \quad (22f)$$

o en su forma lineal,

$$\ln \left( \frac{C_0}{C} - 1 \right) = k_{YN}\tau - k_{YN}t \quad (22g)$$

que permite obtener los parámetros del modelo. Finalmente la ecuación de Yoon y Nelson es análoga a la ecuación de Thomas (Ec. 21b)

#### III.7.4.3- Modelo de Dosis - Respuesta

Este modelo que ha sido ampliamente utilizado en farmacología para describir diferentes tipos de procesos, es utilizado en la actualidad para describir diferentes procesos de biosorción en columna (Yan y Viraraghavan, 2001 y Senthilkhumar y col., 2006):

La ecuación que representa este modelo es la siguiente:

$$Y = b_0 - \frac{b_0}{1 + \left(\frac{X}{b_2}\right)^{b_1}} \quad (23a)$$

donde  $X$  e  $Y$  representan la dosis y la respuesta en términos de porcentaje de la máxima respuesta posible, respectivamente. El parámetro  $b_0$  es la respuesta esperada cuando se alcanza la saturación,  $b_1$  representa la pendiente de la función y  $b_2$  indica la concentración a la cual se produce la mitad de la respuesta máxima.

Cuando se considera la aplicación de la Ec. (23a) al estudio de biosorción en columna,  $Y$  representaría la relación de concentraciones,  $C/C_0$  y  $X$  el tiempo o volumen que circula por la columna. Por lo tanto, el parámetro  $b_0$  es igual a la unidad, ya que el máximo valor de  $C/C_0$  es 1 cuando el tiempo o el volumen tiende a  $\infty$ . Con estas consideraciones la ecuación (23a) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef}}{b}\right)^a} \quad (23b)$$

Cuando la retención alcanzada es del 50% la Ec. (23b) puede escribirse como,

$$0,5\% = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef(50\%)}}{b}\right)^a} \quad (23c)$$

y por tanto,

$$\frac{V_{ef(50\%)}}{b} = 1 \quad (23d)$$

Como  $b \neq 0$ ,  $V_{ef(50\%)/b} = 1$ , y  $b = V_{ef(50\%)}$

De acuerdo con el modelo de Thomas Ec. (21a) puede determinarse que  $V_{ef(50\%)} = q_{0m}/C_0$  y por tanto el Modelo de Dosis – Respuesta quedaría representado por la siguiente ecuación:



$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{C_0 V_{ef}}{q_{0m}} \right)^a} \quad (23e)$$

la forma lineal es la siguiente:

$$\ln \left( \frac{C}{C_0 - C} \right) = a \ln V_{ef} - a \ln \left( \frac{q_{0m}}{C_0} \right) \quad (23f)$$

Representando  $\ln (C/C_0 - C)$  frente al volumen o al tiempo, se puede obtener los valores de los parámetros del modelo,  $a$  y  $q_0$ , a partir de la pendiente y ordenada al origen.

## IV- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1- Caracterización del material biosorbente.

#### IV.1.1- Caracterización fisicoquímica de las algas.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos sobre la caracterización de ambas especies de algas marinas antes de su acondicionamiento para los procesos de biosorción. De acuerdo a los resultados *U. pinnatifida* tiene mayor cantidad de materia orgánica, alto contenido de alginato y proteínas y una mayor área superficial específica, lo que en principio indicaría que esta especie es un mejor biosorbente que *M. pyrifera*, aunque esta exhibe una mayor capacidad de intercambio catiónico, otra propiedad importante a tener en cuenta en los biosorbentes.

Tabla 1. Características físicas y químicas de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*

Biomaterial	M.O %	Alginato %	Carbohidratos totales [mg.g <sup>-1</sup> ]	Proteínas [mg.g <sup>-1</sup> ]	CIC [meq.(100g) <sup>-1</sup> ]	Area específica (BET) [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]
<i>M. pyrifera</i>	84,4±0,3	10±0,03	223±7	2,16±0,06	80±4	0,2
<i>U. pinnatifida</i>	88,7±0,3	30±0,05	230±5	13,1±0,4	69±5	0,3

#### IV.1.2- Análisis ESEM-EDAX y FT-IR

Las Figuras 1 y 2 muestran micrografías ESEM de partículas de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*, respectivamente, de las que también se realizaron análisis de EDAX. En el caso de *M. pyrifera* se obtuvieron espectros EDAX de regiones superficiales e internas de la biomasa, mientras que en el caso de *U. pinnatifida* se realizó un espectro EDAX solamente de la parte superficial. Los espectros no mostraron diferencias significativas, detectándose, tanto en la pared celular de ambas algas, como en el interior de *M. pyrifera* la presencia de distintos elementos, como Ca, K, Na, Mg, Al, S, P, Si, entre otros. Algunos de estos elementos, sobre todo los presentes en la pared celular, podrían intervenir en el proceso de intercambio de iones durante la adsorción o permanecer ocupando los sitios de unión de la biomasa, bloqueándolos para el metal de interés durante los procesos de biosorción.

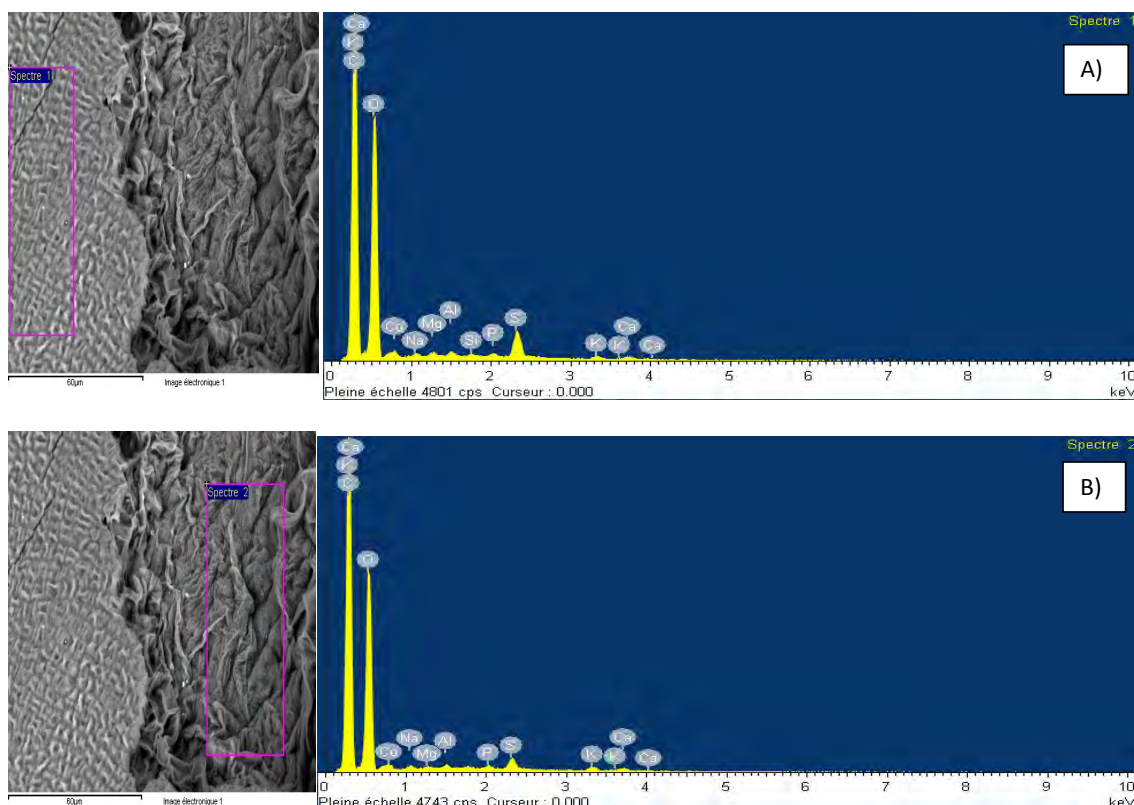


Figura 1. Micrografías de ESEM-EDAX de una partícula de *M. pyrifera* sin tratamiento A) superficie externa; B) Interior de la partícula.

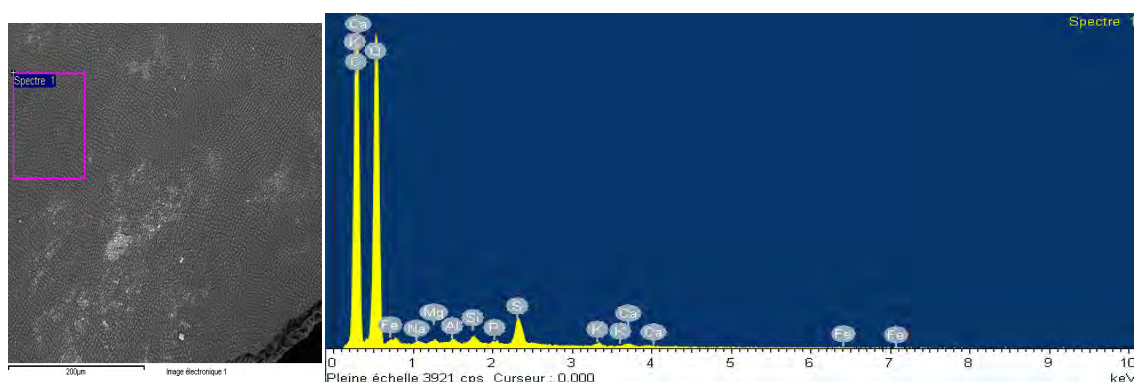


Figura 2. Micrografías de ESEM EDAX de la superficie externa de una partícula de *U. pinnatifida* sin tratamiento

El análisis de los espectros de FT-IR permite determinar cuáles son los grupos funcionales presentes. En la Figura 3 se observan los espectros de FT-IR de ambos biosorbentes. La gran cantidad de picos que presentan ambos biomateriales refleja la naturaleza compleja de los mismos. El espectro de *U. pinnatifida* muestra mayor cantidad de bandas que en el espectro de *M. pyrifera*, esto significa que *U. pinnatifida*

tendría mayor diversidad de sitios activos que podrían participar en el proceso de biosorción.

El grupo carboxilo da lugar a dos bandas importantes: una fuerte centrada en  $1630\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al alargamiento asimétrico y otra algo más débil alrededor de  $1420\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al alargamiento simétrico. El pico alrededor de  $1040\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al alargamiento del enlace CO de carboxilos y alcoholes. La presencia de grupos amida se refleja en los picos encontrados alrededor de  $1520\text{-}1540$  (CO de amidas). El pico encontrado alrededor de  $1440\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a un solapamiento de los picos correspondientes al alargamiento de los grupos N-H (de aminas) y O-H (de alcoholes). La presencia de aminas también se refleja en el pico en  $1250\text{-}1260$  que corresponde al alargamiento del enlace C-N. Los grupos sulfonato presentes en la biomasa dan lugar a dos picos entre  $1300$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$ . Estos picos pueden distinguirse en el espectro de *U. pinnatifida*, no así en el de *M. pyrifera*, señalando una diferencia en la composición de ambos biosorbente. En la Tabla 2 se especifican los principales grupos funcionales presentes en la pared celular de ambos biomateriales de acuerdo a los resultados del análisis de estos espectros.

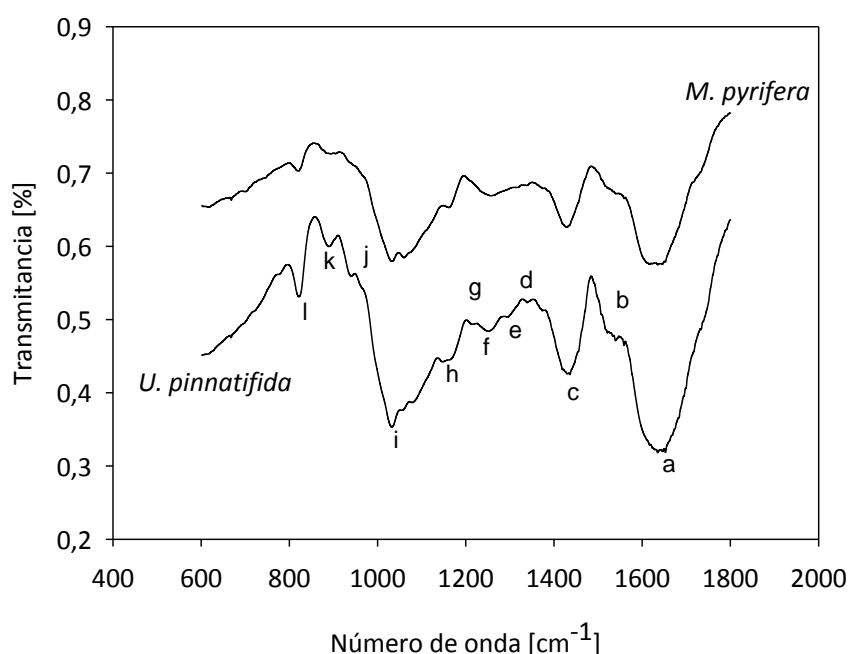


Figura 3. Caracterización de la biomasa de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* mediante FT IR. Las letras a hasta l corresponden a los picos de los espectros según indica en la Tabla 2.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 2. Número de onda de los picos dominantes en los espectros FT IR DE *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*.

Grupos funcionales	<i>M. pyrifera</i>	<i>U. pinnatifida</i>
	Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]
<i>CARBOXILO</i>		
C=O fuerte elongación asimétrica	1622 <sup>a</sup>	1639 <sup>a</sup>
C=O elongación simétrica		
COOH doblamiento		1297 <sup>e</sup>
		1249 <sup>f</sup>
		1216 <sup>g</sup>
<i>AMIDA</i>		
-C-O	1520 <sup>b</sup>	1524 <sup>b</sup>
<i>Sulfonato</i>		
SO <sub>3</sub> asimétrico	1338 <sup>d</sup>	1338 <sup>d</sup>
SO <sub>3</sub> simétrico		1148 <sup>h</sup>
S-C		941 <sup>j</sup>
<i>AMINO</i>		
N-H "doblamiento"	1424	1429
CN alargamiento	<sup>c</sup>	<sup>c</sup> 1249f
<i>Alcohol</i>		
CO	1033 <sup>i</sup>	
C-H	890 <sup>k</sup>	894 <sup>k</sup>
	826 <sup>l</sup>	823 <sup>l</sup>

## IV.2- Acondicionamiento del material biológico

### IV.2.1- Estudio de la capacidad de biosorción de las diferentes partes constitutivas del talo del alga.

La Figura 4 representa la cantidad de Zn(II) adsorbido por unidad de masa de las distintas partes en las que se dividieron ambos biosorbentes. Como puede verse, las distintas partes del talo tienen diferente capacidad de adsorción. Esto es más notable en el caso de *M. pyrifera* donde los filoides presentan una capacidad de adsorción 100% mayor que los cauloides y flotadores. En el caso de *U. pinnatifida*, las dos partes en las que se separó el material presentan diferencias estadísticamente significativas, las láminas tienen un 12% más de capacidad que los esporangios. Por otra parte, es importante destacar que filoides, láminas y flotadores son partes blandas, fáciles de manipular, mientras que los esporangios y cauloides son muy duros, lo que dificultó el proceso de trituración. Por esta razón fueron descartados como material biosorbente. A pesar de la menor capacidad de adsorción de los flotadores respecto de los filoides, de todas formas se empleó como biosorbente la mezcla de ambas partes, ya que los filoides representan un menor porcentaje del peso seco del alga.

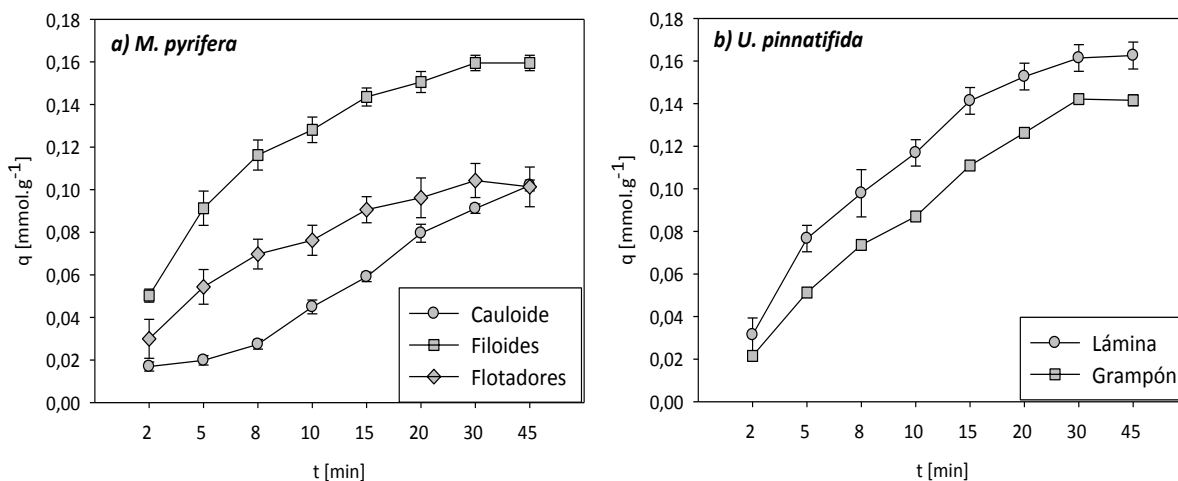


Figura 4. Cinética de adsorción de Zn(II) empleando diferentes partes constitutivas del talo de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*.

#### IV.2.2- Análisis del pretratamiento y selección del tamaño de partícula

Cuando las dos fracciones seleccionadas (0,125-0,250 mm y de 1,8-2,0 mm) de *M. pyrifera* fueron tratadas con HCl 0,01 M y luego colocadas en una solución de Hg(II) de 50 mg.L<sup>-1</sup> durante 24 hs, se constató la aparición de un precipitado blanco en el fondo de los tubos que impidió que se pudiera medir la concentración del metal en esas soluciones. Este precipitado pudo deberse a la lixiviación de alginato. Este fenómeno no se observó con *U. pinnatifida*. Mientras que el pretratamiento con CaCl<sub>2</sub> 0,2 M no produjo estos inconvenientes, de modo que la cantidad de Hg(II) adsorbido por ambos biomateriales en ambos tamaños pudo ser determinada mediante ICP-MS sin interferencia. En la Figura 5 representa la cantidad de Hg(II) adsorbida por cada biosorbente de acuerdo al pretratamiento recibido.

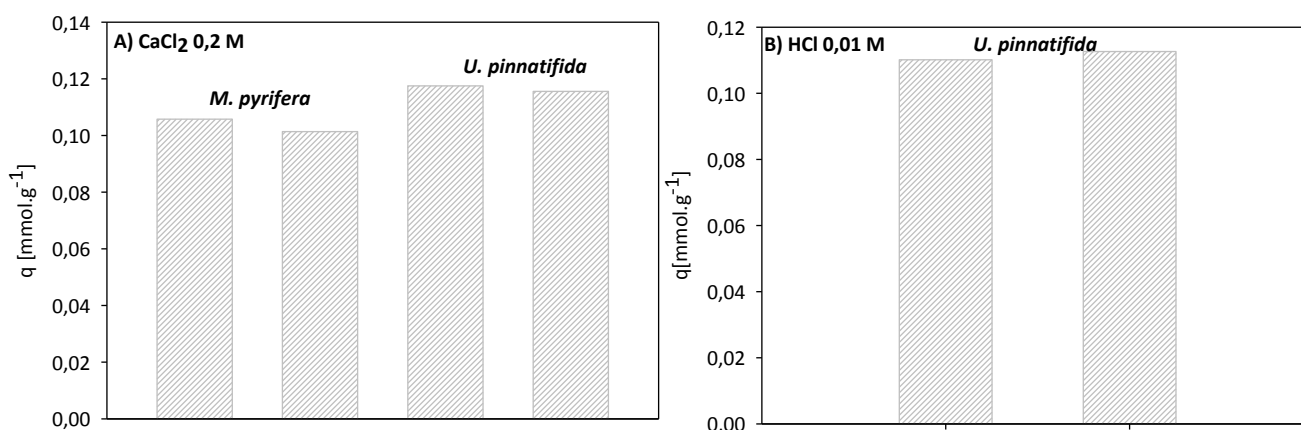


Figura 5. Adsorción de Hg(II) empleando los biosorbentes en distinto tamaño de partícula y con distinto pretratamiento

No se observaron diferencias altamente significativas con respecto a la cantidad de Hg(II) adsorbido entre los dos tratamientos aplicados a la biomasa y los dos tamaños utilizados. Sin embargo, como ya se mencionó, el tratamiento con HCl resultó agresivo para la biomasa de *M. pyrifera*. Lodeiro y col. (2004), demostraron que el tratamiento con HCl lixivia compuestos orgánicos desde la pared celular de *Sargassum muticum* lo que implicó la pérdida de peso del biosorbente.

Respecto del tamaño de partícula, no se observaron diferencias significativas en la capacidad de adsorción de las dos fracciones empleadas. Un menor tamaño de partícula implica una mayor superficie específica, lo que generalmente favorece el proceso de

adsorción. Sin embargo, en vista de los resultados obtenidos en la adsorción de Hg (II) y considerando las dificultades en la separación de la biomasa de la solución cuando las partículas son muy pequeñas, se decidió trabajar con la fracción 1,8 mm-2,0mm.

Continuando con el estudio del pretratamiento, se decidió realizar un ensayo de adsorción de Zn(II) y Cd(II) utilizando la fracción 1,8 mm-2,0mm de la biomasa de *M. pyrifera* sin y con tratamiento  $\text{CaCl}_2$  0,2 M, con el objetivo de verificar la eficacia de este tratamiento en el proceso de biosorción.

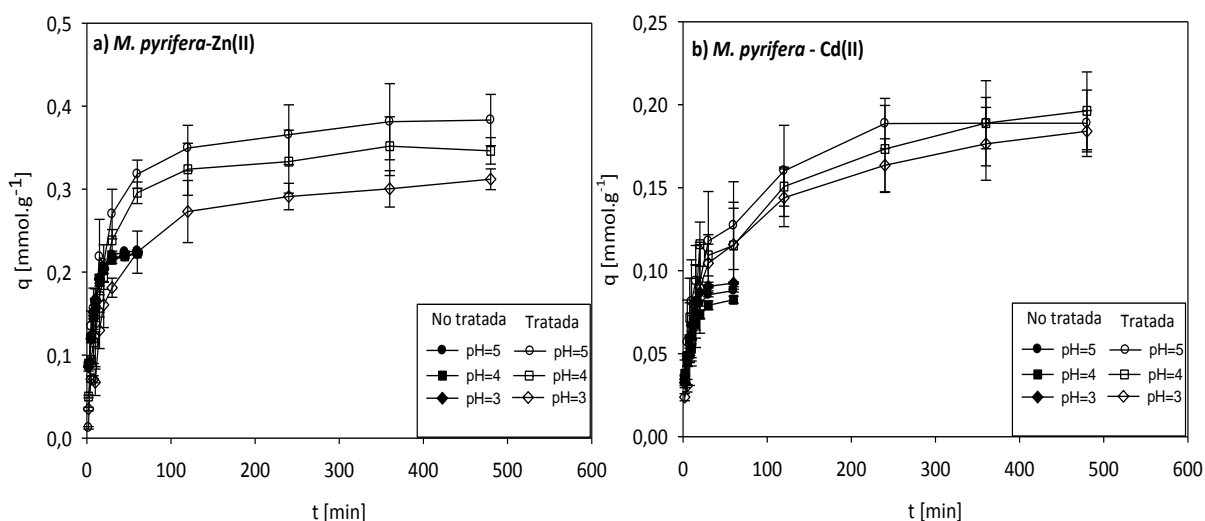


Figura 6. Cinética de adsorción de Zn(II) y Cd(II) por *M. pyrifera* sin y con tratamiento  $\text{CaCl}_2$  0,2 M.

La Figura 6 representa los datos experimentales de la cinética de adsorción de Zn(II) y de Cd(II) empleando *M. pyrifera* con y sin tratamiento. Como es posible observar en la Figura 6, la velocidad de adsorción de ambos metales es muy similar al inicio de la cinética tanto para la biomasa tratada como sin tratamiento; sin embargo la capacidad de adsorción en el equilibrio aumentó entre un 70% a un 100% cuando el biosorbente fue tratado con calcio. Se comprobó que la modificación de la pared celular puede mejorar la capacidad de adsorción sin afectar la cinética de biosorción.

De acuerdo a estos resultados, el tratamiento  $\text{CaCl}_2$  0,2M aplicado a la biomasa parece ser efectivo, dado que estabilizó al material biosorbente al evitar la lixiviación del alginato, reduciendo además el efecto de hinchazón y otorgándole rigidez. Similares resultados respecto del tratamiento con calcio fueron reportados por Yang y Chen (2008) y Gong y col. (2005), utilizando *Sargassum* sp. y *Spirulina* sp., respectivamente.



En vista de los resultados obtenidos, los biosorbentes fueron preparados de la siguiente forma:

- Se utilizaron las láminas en el caso de *U. pinnatifida*; los filoides y flotadores en el caso de *M. pyrifera*.
- En ambos casos, se seleccionó la fracción 1,8-2,0 mm pretratada con  $\text{CaCl}_2$  (0,2M) a pH=5.

La Figura 7 muestra el aspecto del material biológico luego de ser procesado y listo para ser utilizado como biosorbente.



Figura 7. Biomasa de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* acondicionada para trabajos de biosorción (1,8- 2,0 mm; tratadas con  $\text{CaCl}_2$  0,2 M).

**IV.3- Propiedades ácido-base del material adsorbente tratado con  $\text{CaCl}_2$  0,2 M.**

Las Figuras 8 y 9 muestran los resultados de las titulaciones potenciométricas realizadas a los dos biosorbentes *M. pyrifer* y *U. pinnatifida* tratados con calcio y protonados.

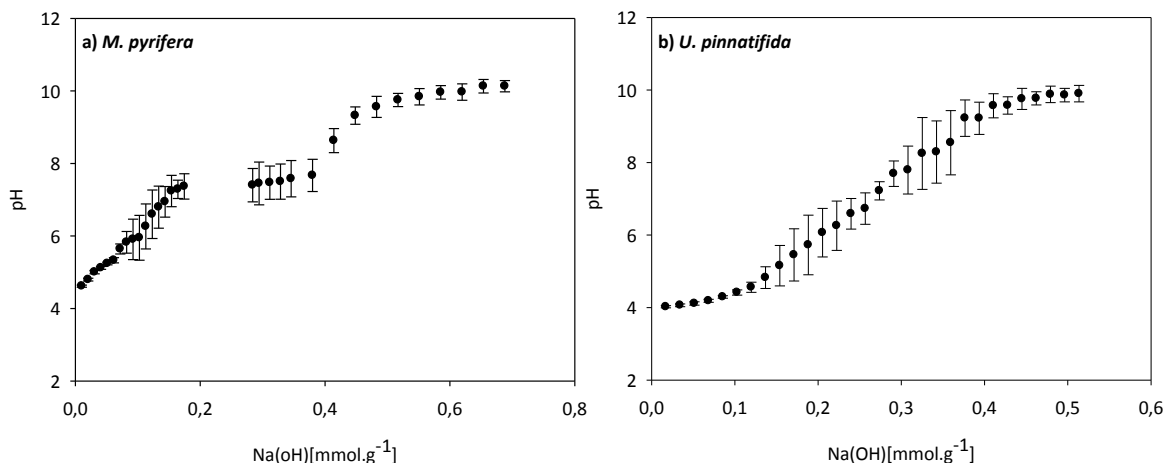


Figura 8. Curvas de titulaciones potenciométricas de ambas algas después de la protonación.

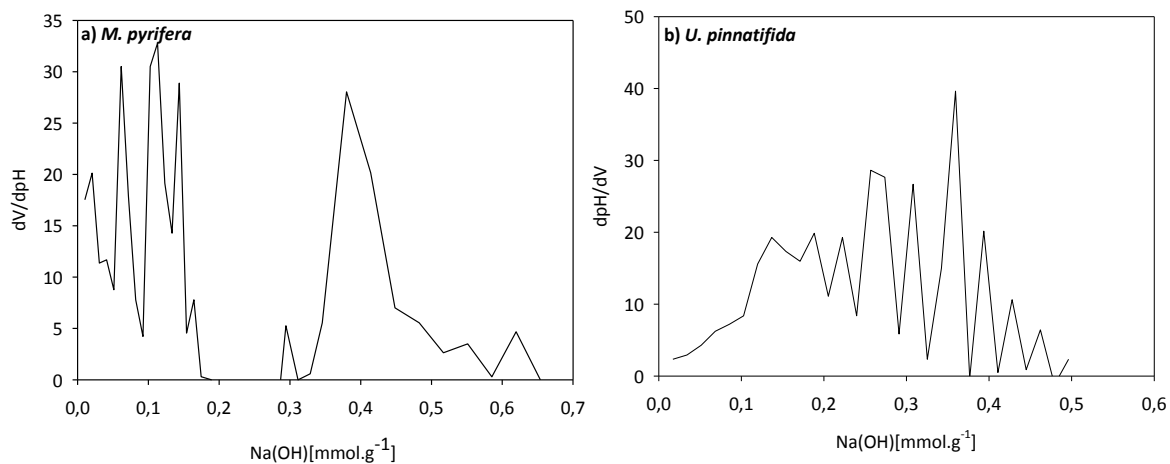


Figura 9. Curvas de la primera derivada de los pH promedios de titulaciones de ambas algas.

La Figura 9 muestra los resultados del cálculo de la derivada primera de las curvas de titulación. El total de grupos ácidos, como así también los grupos ácidos fuertes fueron identificados directamente de los puntos de inflexión de la gráfica. El primero y el

último punto de inflexión del gráfico de la derivada primera corresponden a los grupos ácidos fuertes y al total de grupos ácidos, respectivamente (Oliveira y col., 2011). En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos a partir de los datos de las figuras 8 y 9 respecto de la cantidad total de grupos ácidos, los ácidos fuertes y débiles determinados para cada biosorbente. Los grupos ácidos débiles son aportados principalmente por los grupos carboxílicos que provienen de los alginatos, los cuales representan más del 84 % del total de grupos ácidos en el caso de *U. pinnatifida* y aproximadamente el 97% en *M. pyrifera*.

Tabla 3. Propiedades ácido-base de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* después del tratamiento con  $\text{CaCl}_2$  0,2M

Biosorbente	Grupos ácidos totales [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Grupos ácidos fuertes [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Grupos ácidos débiles [mmol.g <sup>-1</sup> ]
<i>M. pyrifera</i>	0,62	0,02	0,60
<i>U. pinnatifida</i>	0,46	0,069	0,39

En el tratamiento de protonación (previo a la titulación), los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , que se encontraban unidos a la superficie de la biomasa como consecuencia del pretratamiento se intercambiaron con los protones. La cantidad de calcio liberado a la solución fue medido para determinar la cantidad de sitios activos ocupados inicialmente por el ión calcio. La cantidad de calcio intercambiado con los protones fue de 0,13 mmol.g<sup>-1</sup> y 0,099 mmol.g<sup>-1</sup> en el caso de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*, respectivamente. Considerando que el calcio es un ión bivalente se necesitaron 0,26 mmol.g<sup>-1</sup> (*M. pyrifera*) y de 0,198 mmol.g<sup>-1</sup> (*U. pinnatifida*) de protones para remplazar el calcio presente sobre la pared celular del alga después del tratamiento de la biomasa. Esto significa que el 41,93 % (*M. pyrifera*) y el 43,04 % (*U. pinnatifida*) del total de grupos ácidos fueron ocupados por calcio cuando la biomasa fue tratada con  $\text{CaCl}_2$  0,2M bajo las condiciones experimentales detalladas en el Cap. III.

#### IV.4- Cinética de adsorción en sistemas de un solo componente

##### IV.4.1- Tiempo de equilibrio y pH

El análisis de la la variación de la cantidad de metal adsorbido sobre un determinado biosorbente en función del tiempo a distintos pH resultan relevantes desde el punto de vista práctico, ya que permiten elegir condiciones operacionales óptimas para el proceso, como tiempos de contacto y pH, así como determinar las etapas que controlan la velocidad del proceso. La Figura 10 (A-J) muestra las cinéticas de adsorción de Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III), respectivamente a los distintos pH ensayados. Se observa como la retención del ión metálico se produce de forma muy rápida en los primeros minutos para todos los metales, seguida de una adsorción más gradual hasta alcanzar el equilibrio característico de cada metal. En general para cada uno de los metales ensayados, los tiempos necesarios para lograr el equilibrio fueron similares en ambos biosorbentes. Además puede verse que el proceso de adsorción es más rápido para Ni(II), Zn(II) y Cd(II), donde los tiempos de equilibrio están entre 1 h y 2 hs, algo más lento para Cr(III) donde el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue de 6 hs y más lento aún en el caso de Hg(II) donde fueron necesarias 24 hs para llegar al equilibrio.

En general los equilibrios de adsorción se alcanzan en el rango de 1 h a 3 hs. Los tiempos de equilibrio informados por el presente trabajo se encuentran dentro del rango (1h a 3 hs) determinado por Sheng y col. (2004) para las cinéticas de Zn(II), Cd(II) y Ni(II) empleando *Padina* sp., *Ulva*, *Sargassum* sp., *Gracillaria* sp. En cambio el tiempo de equilibrio para la adsorción de Cr(III) por *M. pyriferá* y *U. pinnatifida* fue mayor al determinado por Murphy y col. (2007) quienes informaron que el tiempo de equilibrio requerido para la adsorción de Cr(III) por *Polysphonia lanosa*, *Ulva lactuca*, *Fucus vesiculosus*, fue de 30 min, 60 min y 120 min, respectivamente. Lo mismo ocurrió con la velocidad de adsorción de Hg(II) que fue lenta si la comparamos con los tiempos de equilibrio requeridos para la adsorción de este mismo metal pero empleando otro tipo de biomaterial, como por ejemplo, *Lentinus edodes* donde el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio fue de 120 min (Bayramoğlu y Arica, 2008). De todas formas, el mismo tiempo, 24 hs, fue propuesto como tiempo óptimo para alcanzar el equilibrio para la adsorción de: Hg(II) empleando *Lessonia nigrescens* y *Lessonia trabeculata* (Reategui y col., 2009), Hg(II) y Cd(II) por la corteza de *Pinus pinaster* (Vázquez y

col., 2002), Cd(II) y Cu(II) por quitina (Banguella y Benaissa, 2002) y para la adsorción de Cd(II) por levaduras (Vasudevan y col., 2003).

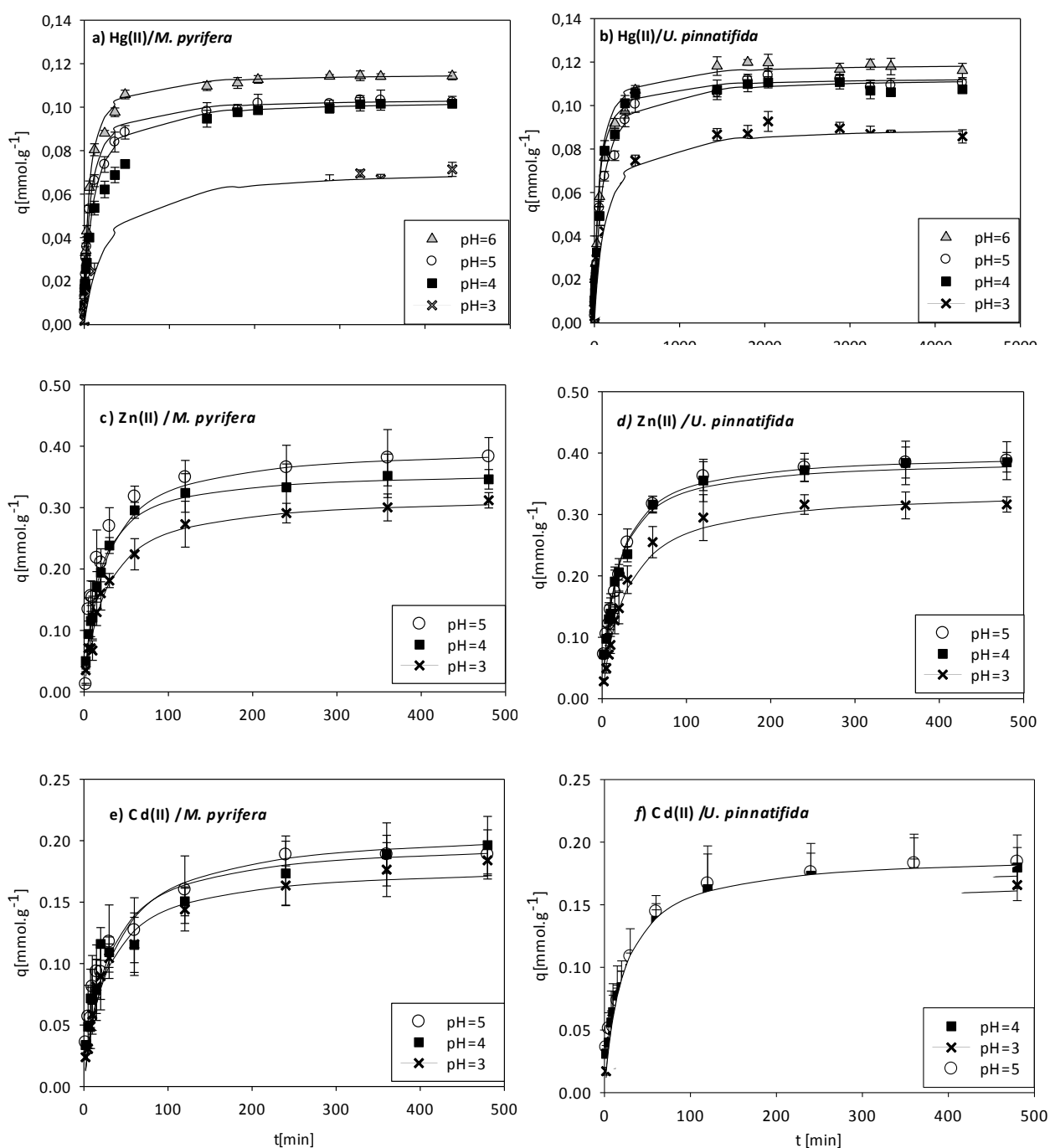


Figura 10. Variación de  $q$  vs. tiempo para todos los metales empleando ambas algas: a) Hg(II) sobre *M. pyrifera*; b) Hg(II) sobre *U. pinnatifida*; c) Zn(II) sobre *M. pyrifera*; d) Zn(II) sobre *U. pinnatifida*; e) Cd(II) sobre *M. pyrifera*; f) Cd(II) sobre *U. pinnatifida*. Las barras representan la desviación estándar, las líneas representan el ajuste con la ec. PSO.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

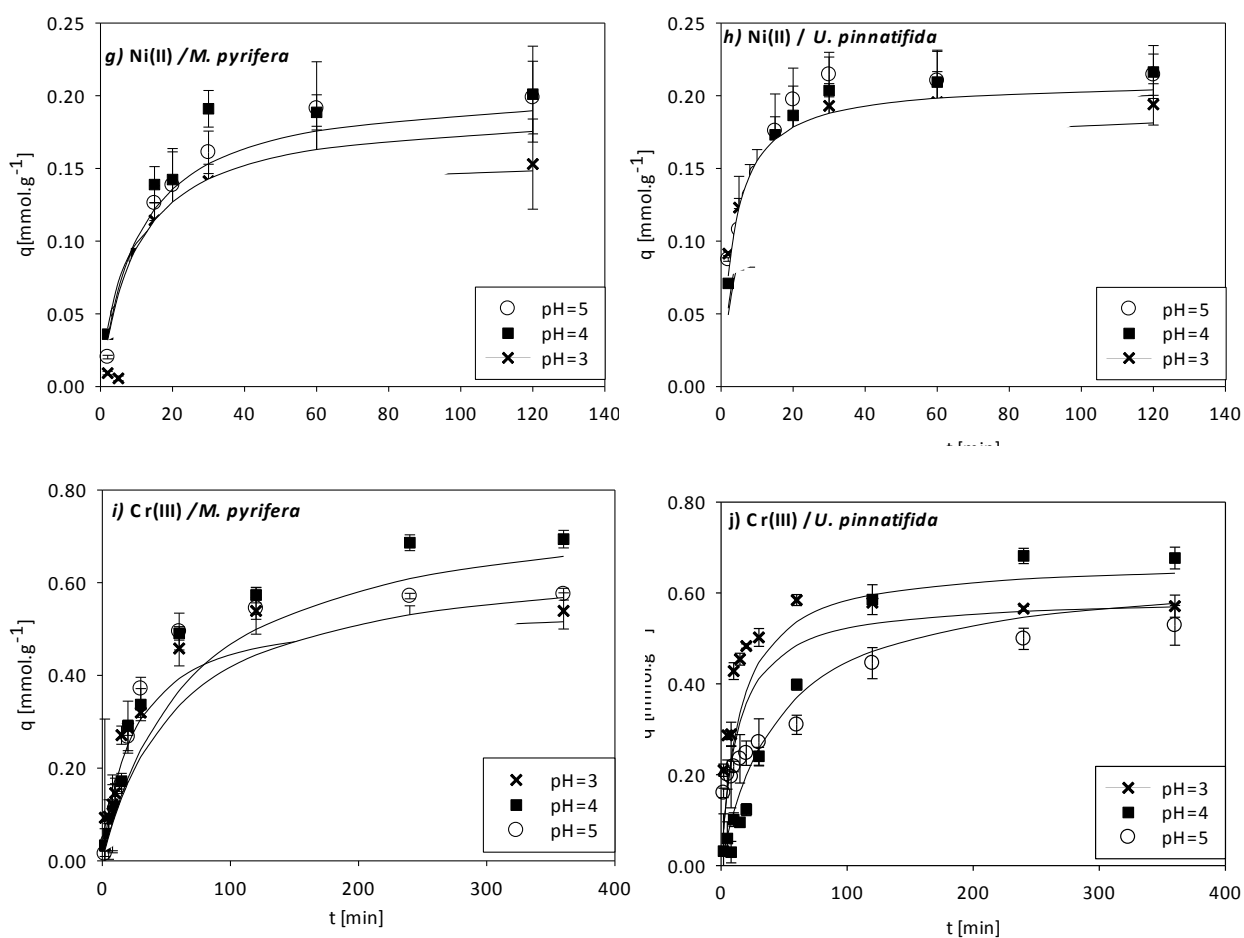


Figura 10. (Continuación) Variación de  $q$  vs. tiempo para todos los metales empleando ambas algas: g) Ni(II) sobre *M. pyrifera*; h) Ni(II) sobre *U. pinnatifida*; i) Cr(III) sobre *M. pyrifera*; j) Cr(III) sobre *U. pinnatifida*. Las barras representan la desviación estándar, las líneas representan el ajuste con la ec. PSO.

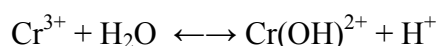
Otro parámetro importante que influye en el proceso de biosorción es el pH de la solución. Es bien sabido que el pH afecta la solubilidad de los iones metálicos, como así también la disponibilidad de los grupos funcionales presentes en la pared celular de la biomasa (King et al., 2008). En general, los niveles de biosorción aumentan con el pH, y esto puede ser explicado no solamente en términos de la competencia entre los iones metálicos y los protones a pH bajos por los sitios activos, sino también, por la naturaleza de estos, ya que son ácidos débiles cuya desprotonación se ve favorecida al incrementarse el pH de la solución (Gupta y col., 2006). Los datos representados en la Figura 10 permitieron determinar el pH óptimo de adsorción para todos los metales ensayados, resultando igual a 6 para Hg(II), 4 para Zn(II), Ni(II) y Cr(III) y 3 para Cd(II).

Los valores de pH óptimo para Cd(II), Zn(II), Ni(II) reportados en la literatura para otras algas se encuentran en el rango de pH de 3 a 4,5 (Sheng y col., 2004; Hashim and Chu, 2004; Lodeiro y col., 2005). A valores de pH <3, la concentración de los protones es alta lo que hace que unos pocos sitios activos se encuentren disponibles para la adsorción de los metales. En la medida que el pH aumenta, mucho más sitios de unión se encuentran disponibles para unirse a los iones metálicos y la biosorción se incrementa. A pH >5 comienza a ser importante la precipitación química del metal como hidróxido (Sheng y col., 2004; Lodeiro y col., 2005; Hashim and Chu, 2004). Esta dependencia de la adsorción de metales con el pH, sugiere que los grupos carboxílicos (R-COO<sup>-</sup>) de la pared celular del alga, con un pKa en el rango de 3,5 a 5,0 constituyen los principales sitios de unión de la biosorción (Sheng y col., 2004).

Todos los iones metálicos cuya biosorción se estudió se encuentran en solución acuosa como cationes bivalentes, en general en la forma  $Me(H_2O)_6^{2+}$  a pH 3 a 4,5 (Cotton y Wilkinson, 1969). A medida que se aumenta el pH, aumenta la tendencia de estos iones a precipitar como hidróxidos, por lo que la desaparición de los iones metálicos de la solución podría deberse a un proceso combinado de adsorción/precipitación.

En el caso de Hg(II) es un catión bivalente, pero dentro del rango de pH estudiado, predominan las especies neutras como: HgCl<sub>2</sub>, Hg(OH)Cl y Hg(OH)<sub>2</sub> (Guzman y col., 2003; Carro y col., 2011), siendo más importante la formación de hidróxido a medida que aumenta el pH. Por esta razón, se decidió realizar las isotermas de equilibrio de Hg(II) a pH 5, para evitar la precipitación de Hg(II) como hidróxido y favorecer la formación especies neutras HgCl<sub>2</sub> (Guzman y col., 2003).

El Cr(III) que es un catión trivalente, que en contacto con agua puede estar sujeto a hidrólisis, lo que dependerá de la concentración del Cr(III) en la solución, del pH del medio y de los tipos de aniones presentes. La reacción de hidrólisis de Cr(III) puede representarse mediante la siguiente ecuación (Liu y col, 2010):



A pH por debajo de 3, la especie predominante es Cr<sup>3+</sup>, a pH cercano a 4 las concentraciones de Cr<sup>3+</sup> y de Cr(OH)<sup>2+</sup> son aproximadamente iguales. A partir de pH 4 y hasta 6 la especie predominante es el catión Cr(OH)<sup>2+</sup>. A pH > 6 el cromo se

encuentra precipitado como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (Yun y col., 2001). De modo que en el pH seleccionado como óptimo el cromo se encuentra en solución como un catión divalente.

### IV.4.2- Mecanismos de adsorción

Como se ha mencionado, el análisis de la cinética de adsorción es útil para dilucidar los mecanismos de adsorción y determinar cuáles son las etapas que controlan la velocidad del proceso tales como, la resistencia a la difusión, difusión al interior de la partícula y la velocidad de la reacción química (Febrianto y col., 2009).

Los modelos cinéticos de Pseudo-primer orden (PPO) y de Pseudo-segundo orden (PSO) fueron aplicados para ajustar los datos experimentales representados en la Figura 10 (A-J). Los resultados de estos ajustes se representan en las Tablas 4 y 5.

Comparando el valor de  $q$  calculado con estos modelos, con el valor experimental sobre la capacidad de adsorción en el equilibrio y el coeficiente de correlación obtenido para cada metal se encontró que los resultados experimentales fueron mejor representados por el modelo de PSO. La mayoría de los trabajos de biosorción que aplican los modelos PPO y PSO obtienen un mejor ajuste de sus datos cinéticos experimentales al modelo PSO, (Herrero y col., 2006, Uluozlu y col., 2008, Bayramoğlu y Arica, 2008, Barka y col., 2010, Chakravarty y col., 2010, Montazer-Rahmati y col., 2011; Pahlavanzadeh y col., 2011) en este modelo la etapa limitante de la velocidad de reacción involucra la adsorción química, donde la remoción del metal de la solución se debe casi exclusivamente a las interacciones fisicoquímicas entre el metal y el biosorbente a través del intercambio iónico o uniones covalentes (Deng y col., 2006). Sin embargo, el hecho que los datos experimentales puedan ser ajustados por una ecuación de velocidad no es evidencia suficiente para asignarle al proceso el correspondiente mecanismo (Lodeiro y col., 2006). Puede observarse en los resultados que los valores de las constantes específicas de velocidad halladas al aplicar el modelo de PSO sigue el siguiente orden:  $k_2\text{Ni}(\text{II}) > k_2\text{Zn}(\text{II}) > k_2\text{Cd}(\text{II}) > k_2\text{Cr}(\text{III}) > k_2\text{Hg}(\text{II})$ .



## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 4. Constantes cinéticas de la adsorción de Hg(II) por *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*

Hg(II)	<i>M. pyrifera</i>				<i>U. pinnatifida</i>			
	pH							
Parámetro	3	4	5	6	3	4	5	6
<b>PPO</b>								
$q_{exp}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,071	0,10	0,10	0,11	0,09	0,11	0,11	0,11
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,06	0,07	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08
$K_2$ [min <sup>-1</sup> ]	9,2x10 <sup>-4</sup>	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,8x10 <sup>-3</sup>	1,6x10 <sup>-3</sup>	2,7x10 <sup>-3</sup>	2,0x10 <sup>-3</sup>	7,0x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0,95	0,96	0,90	0,93	0,92	0,90	0,89	0,94
<b>PSO</b>								
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,07	0,10	0,10	0,23	0,09	0,11	0,11	0,12
$K_2$ [g(mmol.min) <sup>-1</sup> ]	0,06	0,11	0,16	0,16	0,071	0,15	0,10	0,13
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99
<b>Transferencia externa de masa</b>								
$\beta L$ [m.s <sup>-1</sup> ]	2,0x10 <sup>-6</sup>	5,1x10 <sup>-6</sup>	1,6x10 <sup>-5</sup>	2,8x10 <sup>-5</sup>	7,5x10 <sup>-7</sup>	2,2x10 <sup>-6</sup>	1,7x10 <sup>-6</sup>	4,6x10 <sup>-6</sup>
R <sup>2</sup>	0,91	0,91	0,96	0,97	0,82	0,77	0,81	0,87
<b>Difusión intrapartícula</b>								
$K_{id}$ [mmol.g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ]	0,0016	0,0025	0,0028	0,0031	0,0027	0,0033	0,0033	0,0034
R <sup>2</sup>	0,97	0,92	0,82	0,78	0,83	0,79	0,82	0,84

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 5. Constantes cinéticas de la adsorción de Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) por *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*

Parámetro	<i>M. pyrifera</i>			<i>U. pinnatifida</i>		
	3	pH 4	5	3	pH 4	5
<b>Zn(II)</b>						
<b>PPO</b>						
$q_{exp}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,30	0,34	0,38	0,31	0,38	0,38
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,21	0,21	0,22	0,26	0,27	0,28
$K_1$ [min <sup>-1</sup> ]	0,012	0,01	0,012	0,022	0,019	0,021
R <sup>2</sup>	0,92	0,92	0,95	0,98	0,97	0,98
<b>PSO</b>						
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,32	0,36	0,40	0,34	0,39	0,40
$K_2$ [g(mmol.min) <sup>-1</sup> ]	0,13	0,17	0,11	0,11	0,16	0,15
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
<b>Transf. Ext. de masa</b>						
$\beta L$ [m.s <sup>-1</sup> ]	2,9x10 <sup>-5</sup>	5,5x10 <sup>-5</sup>	5,8x10 <sup>-5</sup>	4,1x10 <sup>-5</sup>	8,0x10 <sup>-5</sup>	9,8x10 <sup>-5</sup>
R <sup>2</sup>	0,90	0,92	0,89	0,94	0,99	0,99
<b>Difusión intra partícula</b>						
$K_{id}$ [mmol.g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ]	0,025	0,029	0,031	0,029	0,031	0,032
R <sup>2</sup>	0,92	0,91	0,83	0,94	0,94	0,95
<b>Cd(II)</b>						
<b>PPO</b>						
$q_{exp}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,18	0,21	0,20	0,16	0,17	0,18
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,091	0,10	0,10	0,13	0,14	0,14
$K_1$ [min <sup>-1</sup> ]	2,7x10 <sup>-3</sup>	1,3x10 <sup>-3</sup>	2,9x10 <sup>-3</sup>	0,017	0,018	0,018
R <sup>2</sup>	0,75	0,84	0,93	0,98	0,98	0,98
<b>PSO</b>						
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,18	0,21	0,20	0,17	0,18	0,19
$K_2$ [g(mmol.min) <sup>-1</sup> ]	0,22	0,15	0,19	0,22	0,28	0,24
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
<b>Transf. Ext. de masa</b>						
$\beta L$ [m.s <sup>-1</sup> ]	4,0x10 <sup>-5</sup>	4,0x10 <sup>-5</sup>	5,3x10 <sup>-5</sup>	7,9x10 <sup>-5</sup>	1,1x10 <sup>-4</sup>	1,5x10 <sup>-4</sup>
R <sup>2</sup>	0,90	0,90	0,95	0,99	0,98	0,95
<b>Difusión intra partícula</b>						
$K_{id}$ [mmol.g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ]	0,012	0,007	0,0125	0,0139	0,0143	0,0149
R <sup>2</sup>	0,90	0,90	0,91	0,97	0,97	0,96

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Parámetro	<i>M. pyrifera</i>			<i>U. pinnatifida</i>		
	pH			pH		
	3	4	5	3	4	5
<b>Ni(II)</b>						
<b>PPO</b>						
$q_{exp}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,15	0,19	0,20	0,19	0,21	0,22
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,17	0,20	0,19	0,11	0,19	0,16
$K_1$ [min <sup>-1</sup> ]	0,086	0,066	0,057	0,04	0,17	0,07
R <sup>2</sup>	0,96	0,93	0,98	0,81	0,89	0,97
<b>PSO</b>						
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,15	0,20	0,19	0,19	0,21	0,21
$K_2$ [g(mmol.min) <sup>-1</sup> ]	0,71	0,47	0,53	0,92	0,82	1,35
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
<b>Transf. Ext. de masa</b>						
$\beta L$ [m.s <sup>-1</sup> ]	2,4x10 <sup>-5</sup>	6,410 <sup>-5</sup>	6,1x10 <sup>-5</sup>	2,8x10 <sup>-5</sup>	4,8x10 <sup>-4</sup>	4,0x10 <sup>-4</sup>
R <sup>2</sup>	0,94	0,91	0,95	0,76	0,83	0,75
<b>Difusión intra partícula</b>						
$K_{id}$ [mmol.g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ]	0,023	0,028	0,016	0,016	0,028	0,027
R <sup>2</sup>	0,85	0,85	0,86	0,86	0,93	0,98
<b>Cr(III)</b>						
<b>PPO</b>						
$q_{exp}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,55	0,78	0,67	0,57	0,67	0,60
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,43	0,59	0,55	0,32	0,60	0,28
$K_1$ [min <sup>-1</sup> ]	0,013	7,3x10 <sup>-3</sup>	0,016	0,069	7,8x10 <sup>-3</sup>	0,025
R <sup>2</sup>	0,95	0,95	0,96	0,94	0,99	0,74
<b>PSO</b>						
$q_{eq}$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,55	0,78	0,66	0,57	0,67	0,59
$K_2$ [g(mmol.min) <sup>-1</sup> ]	0,076	0,019	0,026	0,044	0,10	0,13
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
<b>Transf. Ext. de masa</b>						
$\beta L$ [m.s <sup>-1</sup> ]	7,1x10 <sup>-5</sup>	2,5x10 <sup>-6</sup>	1,2x10 <sup>-4</sup>	1,3x10 <sup>-5</sup>	3,0x10 <sup>-5</sup>	5,0x10 <sup>-4</sup>
R <sup>2</sup>	0,96	0,98	0,98	0,89	0,97	0,89
<b>Difusión intra partícula</b>						
$K_{id}$ [mmol.g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ]	0,033	0,049	0,041	0,017	0,019	0,029
R <sup>2</sup>	0,94	0,97	0,93	0,98	0,93	0,85

Referencias:  $q_{exp}$ : es la cantidad de metal adsorbida en el equilibrio a partir de los datos experimentales;  $q_{eq}$ : es la cantidad de metal adsorbida en el equilibrio estimada con los modelos PPO y PSO.

Otros procesos que pueden limitar la velocidad del proceso de biosorción son los procesos de transferencia de masa, donde se deben considerar la transferencia externa de masa y la difusión intrapartícula o ambos mecanismos (El-Sikaily y col., 2007). La transferencia de masa del soluto desde el seno de la solución se caracterizó a través del coeficiente  $\beta L$  calculado a partir de la Ec. (10) y la difusión intrapartícula mediante la Ec. (11). Los coeficientes de correlación encontrados tanto para la transferencia de masa externa como para la difusión intra partícula fueron más bajos que los determinados para el modelo de PSO, indicando que ambos procesos no son significativos. Cuando la biomasa es empleada como si fuera una suspensión libre en un sistema en lote con la agitación necesaria, el efecto de la transferencia de masa sobre la velocidad del proceso de biosorción puede descartarse (Volesky, 2003). El hecho de que la difusión del adsorbato al interior de la partícula del adsorbente no sea un factor limitante durante la remoción del metal podría asociarse a una gran área superficial disponible, debido al tamaño de partícula empleado en este trabajo que fue de 1,8 a 2 mm. Similares resultados y conclusiones fueron obtenidos por Mata y col. (2008), quienes informaron que la difusión no fue un factor que afectó la adsorción de Cd(II), Pb(II) y Cu(II) por *Fucus vesiculosus*, lo cual pudo estar relacionado a la gran área superficial disponible debido al tamaño de partícula del biosorbente (>0,5 mm) que emplearon para sus ensayos. El-Sikaily y col. (2007) encontraron que la difusión intrapartícula era el mecanismo que controló la adsorción de Cr(III) sobre carbón activado y *Ulva lactuca*. El modelo de difusión intrapartícula se basa en el supuesto de que las partículas son esféricas y que a medida que decrecen en su diámetro se reduce el efecto de la difusión acelerando la velocidad de adsorción. Sin embargo, cuando se muelen las algas marinas resultan partículas no esféricas, por lo tanto el ancho y el largo de las partículas tendrían un rol importante en el proceso de difusión del metal que debería ser analizado por otro modelo diferente a este (Volesky, 2003).

### **IV.5- Estudios de equilibrio en sistemas en lote**

#### **IV.5.1- Isoterma de adsorción de un solo componente**

Como se ha comentado en la introducción, el proceso de adsorción tiene lugar entre una fase sólida (adsorbente) y una líquida (solvente) que contiene las especies metálicas disueltas que van a ser adsorbidas (adsorbato) en este caso iones metálicos. Si existe una

afinidad del adsorbente por el adsorbato este último es atraído hacia el sólido donde permanece unido por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece el equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Este equilibrio de biosorción es descrito por modelos que relacionan la cantidad retenida de adsorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, a una temperatura constante (Ho y Ofomaja, 2006).

Aunque son numerosos los modelos que aparecen en bibliografía para el estudio de equilibrio de los sistemas de biosorción en lote (ver Capítulo II), los más ampliamente usados son los de Langmuir y Freundlich. En este trabajo se han utilizado dichos modelos y el modelo de Dubinin–Radushkevich (D- R) que permite determinar la naturaleza del proceso (químico o físico).

La Figura 11 muestra las isotermas de adsorción de Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) para cada biosorbente utilizado en las condiciones óptimas definidas para cada metal.

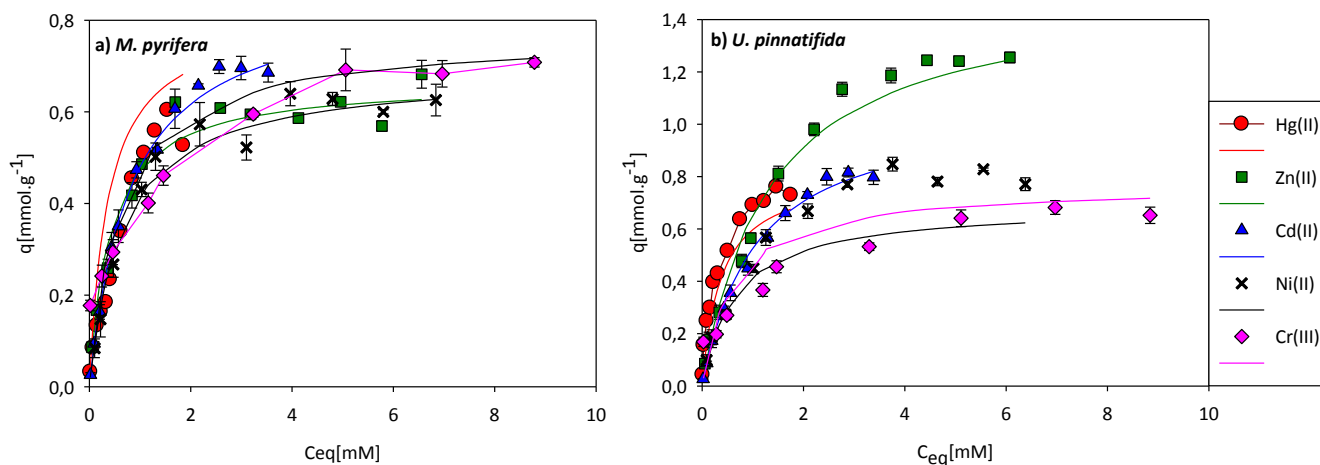


Figura 11. Isotermas de adsorción de Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) empleado a) *M. pyrifera* y b) *U. pinnatifida*.

Prácticamente en todos los casos se observa la típica meseta que indica la saturación de los sitios de unión del biosorbente. En el caso de *M. pyrifera*, los valores de saturación observados para los distintos metales se encuentran próximos, en el rango de 0,55 a 0,80  $\text{mmol.g}^{-1}$ ; mientras que la cantidad máxima adsorbida sobre *U. pinnatifida* difiere considerablemente entre los distintos metales, variando desde 0,6  $\text{mmol.g}^{-1}$  (cromo) hasta 1,2  $\text{mmol.g}^{-1}$  (zinc).

La mayoría de las isothermas pudieron ser ajustadas satisfactoriamente al modelo de Langmuir ( $R^2=0,98-0,99$ ). Sin embargo, los datos obtenidos de la isoterma de Hg(II) empleando *M. pyriferá* fueron mejor interpretados por el modelo de Freundlich que por el modelo de Langmuir ( $R^2 = 0.98$  versus  $R^2 = 0.91$ ). En este caso, la forma de la isoterma de adsorción puede ser caracterizada por una tendencia asintótica que parece ser más consistente con la ecuación tipo Langmuir que con la ecuación de Freundlich. La preferencia por el modelo de Freundlich en el caso de *M. pyriferá* puede ser explicada por una isoterma truncada: el rango de concentración empleado no fue lo suficientemente amplio para alcanzar la meseta de saturación. En este caso, la isoterma de adsorción mantiene una tendencia a aumentar consistente con la forma típica de la ecuación de Freundlich.

Los parámetros correspondientes a los modelos de Langmuir, Freundlich, y D-R obtenidos a partir del ajuste se pueden observar en la Tabla 6. Comparando los valores obtenidos para la capacidad máxima ( $q_m$ ) con el modelo de Langmuir para cada metal se logró establecer el siguiente orden: Cd(II)>Hg(II)>Cr(III)>Ni(II)>Zn(II) cuando el biosorbente empleado fue *M. pyriferá*. Mientras que cuando se utilizó *U. pinnatifida* el orden de ( $q_m$ ) fue: Zn(II)>Cd(II)>Ni(II)>Hg(II)>Cr(III).

El parámetro  $b$  de la ecuación de Langmuir que está relacionado con la afinidad del biosorbente por el adsorbato, se puede observar en la Tabla 6 que ambos biosorbentes tienen mayor afinidad por Hg(II) que por los otros metales pesados estudiados siendo la afinidad de *U. pinnatifida* ( $b=4,4 \text{ L.mmol}^{-1}$ ) mayor que la biomasa de *M. pyriferá* ( $b=2,7 \text{ L.mmol}^{-1}$ ). Por otra parte, los valores del coeficiente de afinidad  $b$  calculados para el resto de metales pesados ensayados fueron mayores cuando el biosorbente fue *M. pyriferá* en relación a los calculados para *U. pinnatifida*. Se pudo establecer el siguiente orden de afinidad ( $b$ ): Hg(II)> Zn(II)>Cr(III) >Ni(II)>Cd(II) y Hg(II)> Cr(III) >Ni(II)>Cd(II)>Zn(II) para *M. pyriferá* y *U. pinnatifida*, respectivamente.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 6. Parámetros de adsorción obtenidos aplicando las isotermas de Langmuir, Freundlich y D-R para *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*

Parámetros	<i>M. pyrifera</i>					<i>U. pinnatifida</i>				
	Hg(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Cr(III)	Hg(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Cr(II)
<b>Langmuir</b>										
$q_m$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,82	0,67	0,87	0,69	0,77	0,84	1,53	1,08	0,92	0,71
$b$ [L.mmol <sup>-1</sup> ]	2,7	2,4	1,25	1,48	1,56	4,4	0,75	0,96	1,24	1,36
R <sup>2</sup>	0,91	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98
<b>Freundlich</b>										
$K_f$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,44	0,37	0,41	0,32	0,38	0,69	0,54	0,45	0,40	0,37
$n$	1,53	2,5	1,56	1,37	3,22	2,08	1,72	1,51	2,03	3,70
R <sup>2</sup>	0,98	0,91	0,94	0,90	0,94	0,95	0,98	0,98	0,95	0,92
<b>D-R</b>										
$E$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	8,90	10,50	8,70	9,53	14,14	10,31	8,83	8,57	9,36	13,13
R <sup>2</sup>	0,98	0,95	0,99	0,94	0,88	0,97	0,99	0,99	0,97	0,86

Una comparación directa entre los valores de la capacidad máxima de adsorción de distintos adsorbente para los diferentes metales pesados reportados en distintos estudios no es totalmente válida, ya que estos valores no sólo dependen del tipo de biosorbente empleado sino también de las condiciones de operación, (agitación, dosaje, pH, etc.) así como las condiciones particulares del biosorbente (pretratamiento, desarrollo y crecimiento, del estado sanitario al momento de la recolección). Sin embargo, en las Tablas 7-11 muestran algunos resultados encontrados en bibliografía para la remoción Hg(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III) y Ni(II) usando diferentes adsorbentes, tanto sintéticos como biológicos que pueden ser tomados como referencia. Aunque generalmente la comparación entre adsorbentes se realiza en base a los valores de  $q_m$ , ya que éste refleja la capacidad total del adsorbente, la eficiencia del proceso debe ser determinada en base a los dos parámetros:  $q_m$  y  $b$ . Por ejemplo, un biosorbente con un bajo  $q_m$  y un alto valor de  $b$  podría ser preferible a otro con un alto  $q_m$  pero bajo  $b$ , especialmente si los iones metálicos están presentes en muy bajas concentraciones (Hashim y Chu, 2004).

Tabla 7. Parámetros de Langmuir para la adsorción de Hg(II) empleando diferentes adsorbentes

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Adsorbentes	pH	$q_m$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	$b$ [L.mmol <sup>-1</sup> ]	Referencias
carbón activado granular	4,0	0,1	--	Lloyd- Jones y col., 2004
Purolite S-920	4,0	1,9	--	Lloyd- Jones y col., 2004
Rhom and Haas GT-73	4,0	3,0	--	Lloyd- Jones y col., 2004
<i>Azolla filiculoides</i>	4,0	0,2	--	Lloyd- Jones y col., 2004
<i>Lentinus edodes</i> (hongo)	6,0	2,0	0,7	Bayramoğlu y Arica, 2008
Ácido C- glutámico sintetizado por <i>Bacillus subtilis</i>	5,0	0,43	24	Inbaraj y col., 2009
Ditiocarbamato- anclado a un polímero.	6,0	0,31 Hg(II), 0,34 CH <sub>3</sub> Hg(I) y 0,45		Inbaraj y col., 2009
<i>Cystoseria baccata</i> (alga marrón)	4,5	0,88	--	Herrero y col., 2005
<i>Ricinus communis</i> (follaje del árbol)	5,5	0,18	5,3	Al Rmalli y col., 2008
<i>Penicillium</i>	5,0	1,34	14,04	Svecova y col., 2006
<i>Tolypocladium</i>	7,0	0,80	80,5	Svecova y col., 2006
<i>Sargassum muticum</i> (sin tratamiento)	5,0	0,90	4,8	Carro y col., 2011
<i>Sargassum muticum</i> (con tratamiento ácido)	5,0	1,3	4,7	Carro y col., 2011

La capacidad de adsorción de Zn(II) exhibida por, *M. pyrifer*a fue muy similar a la de otras algas. Sin embargo, fue un biosorbente menos eficiente que *Laminaria japonica* (pretratada con permanganato de potasio) (Liu y col., 2009) y *Lentinus edodes* (Bayramoğlu y Arica, 2008) (Tabla 8). Respecto de su afinidad por Zn(II) fue mayor que *L. japonica* (pretratada con permanganato de potasio) pero menor que la exhibida por *Lentinus edodes* (Bayramoğlu y Arica, 2008) y *Sargassum sp.* (Sheng y col., 2004). Por otro lado, *M. pyrifer*a muestra una buena capacidad de adsorción para la remoción de Cd(II), siendo menor que la informada para *Fucus vesiculosus* (Mata y col., 2008), *Lessonia nigrescens* (Boschi y col., 2011), *Lessonia trabeculata* (Boschi y col., 2011) y mayor para todos los otros adsorbentes citados en la Tabla 9. En cambio *U. pinnatifida*



## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

mostró una capacidad de adsorción de Zn(II) y de Cd(II) superior a todos los adsorbentes mencionados en las Tablas 8 y 9, con excepción de *Lessonia trabeculata* (Boschi y col., 2011). En todos los casos los valores de  $b$  de Cd(II) para *M. pyrifer* y *U. pinnatifida* fueron superados por otros biosorbentes.

Tabla 8. Parámetros de Langmuir para la adsorción de Zn(II) empleando diferentes adsorbentes.

Adsorbente	pH	$q_m$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	$b$ [L. mmol <sup>-1</sup> ]	Referencias
Barro activado	6,0	0,24	39,88	Hammami y col., 2007
<i>Sargassum filipendula</i>	5,0	0,68	3,07	Luna y col., 2010
<i>Sargassum filipendula</i>	5,0	0,64	12,2	Fangundes-klen y col., 2007
<i>Gymnogongrus torulosus</i>	5,5	0,68	1,93	Areco y Afonso y col., 2010
<i>Sargassum sp.</i>	5,5	0,5	13,63	Sheng y col., 2004
<i>Syzygium cumini</i> L.	6,0	0,54	2,61	King y col., 2008
<i>Laminaria japonica</i> pretratada con permangato de potasio	4,8	1,11	1,15	Liu y col, 2009
<i>Laminaria japonica</i> pretratada con glutaraldeído	4,8	0,62	2,55	Liu y col, 2009
<i>Laminaria japonica</i>	4,8	0,83	0,74	Liu y col, 2009
<i>Lentinus edodes</i> (hongo)	6,0	0,96	13,72	Bayramoğlu y Arica, 2008

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 9. Parámetros de Langmuir para la adsorción de Cd(II) empleando diferentes adsorbentes.

Adsorbentes	pH	$q_m$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	$b$ [L.mmol <sup>-1</sup> ]	Referencias
<i>Sargassum filipendula</i>	5,0	1,03	8,40	Luna y col., 2010
<i>Sargassum filipendula</i>	5,0	0,63	8,44	Fangundes-Klen y col., 2007
<i>Sargassum</i> sp.	5,5	0,76	11,34	Sheng y col., 2004
<i>Cystoseira indica</i>	5,5	0,17	5,6	Montazer – Rahmati y col., 2011
<i>Gymnogongrus torulosus</i>	5,5	0,66	3,18	Areco and Afonso y col., 2010
<i>Fucus vesiculosus</i>	6,0	0,96	12,71	Mata y col., 2008
<i>Scolymus hispanicus</i> L.	6,5	0,48	7,9	Barka y col., 2010
<i>Ulva lactuca</i>	6,0	0,30	1,51	Bulgariu y Bulgariu, 2011
<i>Lessonia nigrescens</i>	6,0	0,99	116,48	Boschi y col., 2011
<i>Lessonia trabeculata</i>	6,0	1,47	9,07	Boschi y col., 2011
<i>Janias rubens</i>	5,0	0,27	4,72	Ibrahim, 2011
<i>Predocladia capillacea</i>	5,0	0,3	4,92	Ibrahim, 2011
<i>Corallina Mediterranea</i>	5,0	0,57	7,56	Ibrahim, 2011
<i>Galaxura oblongada</i>	5,0	0,76	10,97	Ibrahim, 2011
<i>Sargassum baccharia</i>	5,0	0,74	4,67	Hashim y Chu, 2004
<i>Sargassum siliquosum</i>	5,0	0,76	6,60	Hashim y Chu, 2004
<i>Ascophylum nodosum</i>	4,5	0,70	10,52	Lodeiro y col., 2005

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Por otro lado se determinó que la capacidad máxima de adsorción de Ni(II) fue menor a la de *Microcystis* sp. lo cual pudo deberse a que la isoterma para este metal fue realizada a un pH de 6,5 bajo esta condición la biosorción pudo verse favorecida por la precipitación del metal. A pesar de su alta capacidad de adsorción *Microcystis* sp. tuvo un menor valor de  $b$  en relación a *M. pyrifer*a y *U. pinnatifida*. Cabe destacar que la capacidad de adsorción máxima de Ni(II) determinada para *U. pinnatifida* fue superior a la reportada por Chen y col. (2008) empleando la misma especie de alga como biosorbente pero tuvo el coeficiente de afinidad más alto para este metal (Tabla 10).

Tabla 10. Parámetros de Langmuir para la adsorción de Ni(II) empleando diferentes adsorbentes.

Adsorbentes	pH	$q_m$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	$b$ [L.mmol <sup>-1</sup> ]	Referencias
<i>Cladonia furcata</i> (liquen)	5,0	0,13	1,76	Sari y col., 2007
<i>Microcystis</i> sp	6,4	4,73	0,93	Pradhan y col., 2007
<i>Sargassum filipendula</i>	4,5	1,07	4,06	Kleinübing y col., 2011
Barro activado	5,0	0,15	8,80	Hammami y col., 2007
<i>Padina</i> sp.	5,5	0,63	1,98	Sheng y col., 2004
<i>Sargassum</i> sp.	5,5	0,61	4,69	Sheng y col., 2004
<i>Ulva</i> sp.	5,5	0,29	1,58	Sheng y col., 2004
<i>Gracillaria</i> sp.	5,5	0,28	9,71	Sheng y col., 2004
Cáscara de naranja químicamente modificada	5,5	2,76	1,87	Feng y col., 2011
<i>Undaria pinnatifida</i>	4,7	0,5	11,33	Chen y col., 2008

La Tabla 11 contiene valores de la capacidad máxima de adsorción ( $q_m$ ) de Cr(III) informados por otros investigadores empleando diferentes biomateriales. En la misma se puede observar que los valores de ( $q_m$ ) varían dentro del siguiente rango 0,57 a 3,00 mmol.g<sup>-1</sup>. Cuando se compara la capacidad de adsorción de Cr(III) obtenidas con otras algas, es posible decir que *M. pyrifer*a y *U. pinnatifida* son mejores adsorbentes que *Palmaria palmata* pero tiene menor capacidad de adsorción que *Ulva* sp. Probablemente la alta capacidad de adsorción de Cr(III) por *Spirulina* sp. ( $q_m=3.00$  mmol.g<sup>-1</sup> a pH 7) (Jackes y col., 2007) fue debido a la precipitación de Cr(III), dado que

el Cr(III) tiende a precipitar como hidróxido de cromo al pH empleado en esos experimentos (Liu y col., 2010; Sari y col., 2008). Los coeficientes de afinidad  $b$  obtenidos para *M. pyifera* (1,56 L.mmol<sup>-1</sup>) y *U. pinnatifida* (1,36 L.mmol<sup>-1</sup>) se encontraron dentro del rango de valores de  $b$ , desde 1,34 a 1,98 L.mmol<sup>-1</sup> publicados para otros biomateriales, los cuales fueron superados por el coeficiente de afinidad  $b$  determinado para *Palmaria palmata* y para *Citrus cinensis*.

Tabla 11. Parámetros de Langmuir sobre la adsorción de Cr(III) empleando otros adsorbentes.

Adsorbentes	pH	$q$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	$b$ [L.mmol <sup>-1</sup> ]	Referencias
<i>Parmelina tiliaceae</i>	5,0	1,00	0,52	Uluozlu y col., 2008
<i>Citrus cinensis</i>	4,0	0,77	11,45	Pérez Marín y col., 2009
<i>Hylocomium splendens</i>	5,0	0,8	1,56	Sari y col., 2008
<i>Rhodococcus opacus</i>	6,0	1,40	1,08	Bueno y col., 2008
<i>Fucus vesiculosus</i>	4,5	1,21	1,88	Murphy y col., 2008
<i>Fucus spiralis</i>	4,5	1,17	1,77	Murphy y col., 2008
<i>Ulva lactuca</i>	4,5	0,71	1,98	Murphy y col., 2008
<i>Ulva sp.</i>	4,5	1,02	1,38	Murphy y col., 2008
<i>Palmaria palmata</i>	4,5	0,57	4,94	Murphy y col., 2008
<i>Polysiphonia lanosa</i>	4,5	0,65	1,34	Murphy y col., 2008

En conclusión puede decirse que las algas empleadas en este trabajo presentaron una aceptable capacidad de adsorción de los diferentes metales estudiados, destacándose la mayor capacidad de remoción de Zn(II) por *U. pinnatifida*.

El modelo D-R es útil para estimar el valor de energía involucrada en el proceso de adsorción, la cual depende si se trata de un proceso de fisiosorción o de quimiosorción. Un valor de energía menor que 8 kJ.mol<sup>-1</sup>, indica que la interacción entre el sorbato y el adsorbente es débil, típica de un proceso físico, mientras que un valor de  $E$  en el rango de 8-16 kJ.mol<sup>-1</sup> indicaría que el mecanismo involucrado es de quimiosorción (Malik y col., 2005). De acuerdo a los valores encontrados en nuestro caso, la adsorción de Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) con ambos biomateriales se puede caracterizar

como un proceso de adsorción química debido a que los valores de  $E$  estuvieron dentro del rango de 8-16 kJ.mol<sup>-1</sup> (Tabla 6).

El intercambio iónico es un concepto importante en la biosorción de metales debido a que ciertos polisacáridos naturales poseen la propiedad de intercambiar iones metálicos bivalentes con los contraiones que ocupan sus sitios activos. Este mecanismo puede explicar el proceso de remoción de metales pesados, especialmente si se tiene en cuenta que el alginato juega un papel importante durante la remoción de metales pesados (Murphy y col, 2008). Como se pudo observar en los espectros de EDAX (Figuras 1 y 2) realizados a la biomasa de ambos biomateriales antes de su tratamiento la pared celular de las algas contienen metales livianos tales como, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. Para la realización de los ensayos de biosorción, la biomasa de las algas marrones fue tratada con calcio. Por lo tanto, es de esperar que la mayoría de los sitios activos se encuentren ocupados por iones Ca<sup>2+</sup>. Los cationes livianos naturalmente presentes en las algas, como el calcio aportado por el pretratamiento aplicado en este trabajo, pueden ser intercambiados con los iones metálicos durante el proceso de adsorción. En este proceso también podrían intervenir los protones presentes en la solución. Para hacer un análisis más detallado de estos fenómenos se midieron las concentraciones finales de K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> en las soluciones. Los meq.g<sup>-1</sup> de cada uno de los iones livianos liberados en función de la concentración inicial de Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) se muestra en las Figuras 12- 16. Como se observa en las figuras, el Ca<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> fueron los dos iones principalmente involucrados durante el intercambio catiónico, siendo el Ca<sup>2+</sup> el principal ión liberado por los biosorbentes.

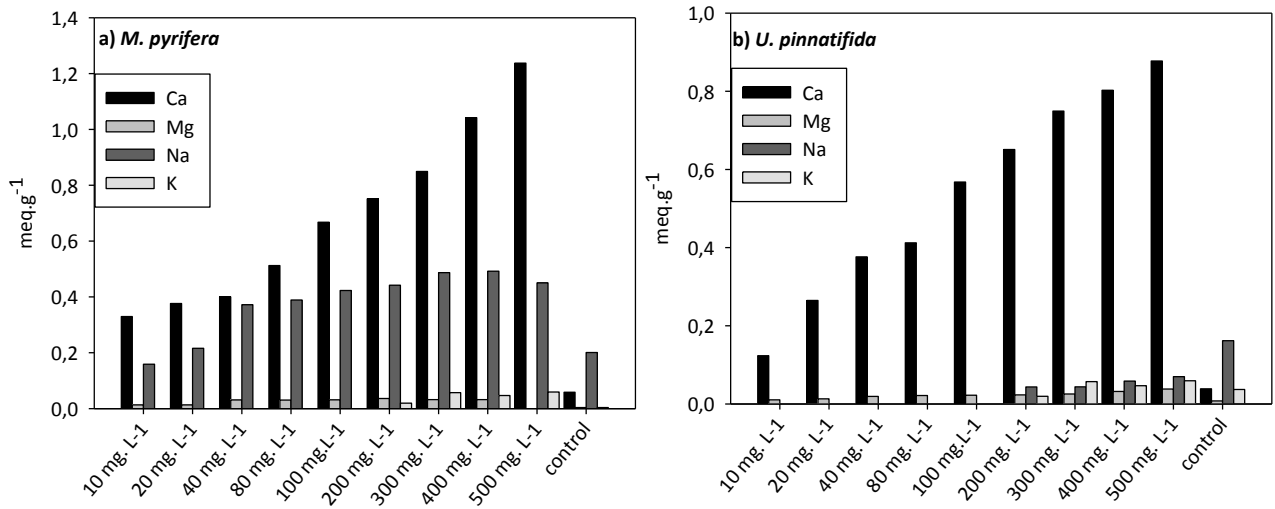


Figura 12. Metales livianos liberados durante la biosorción de Hg(II).

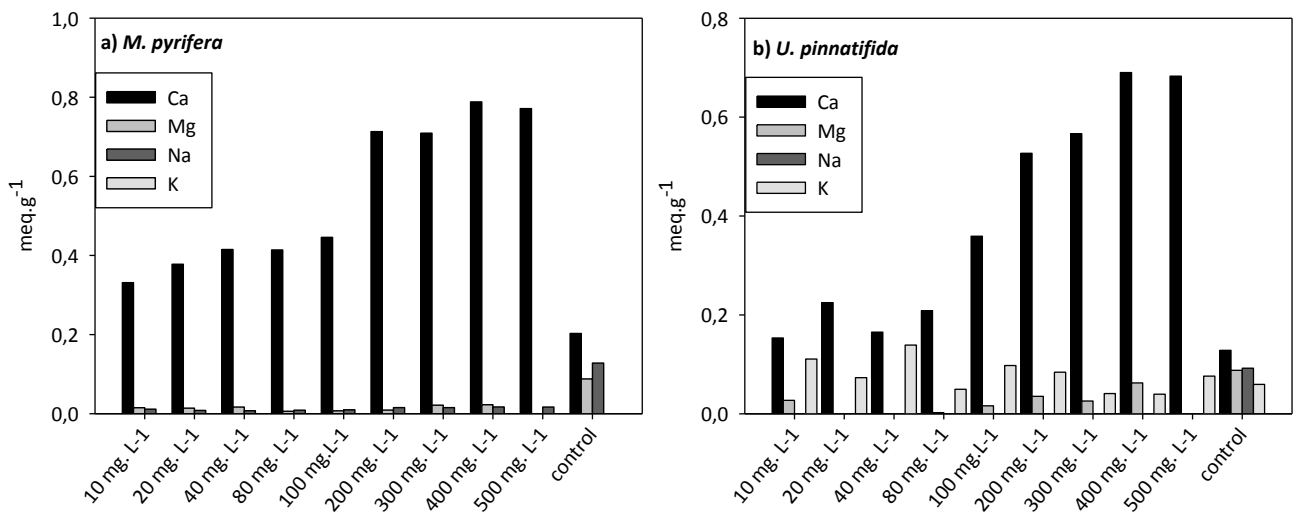


Figura 13. Metales livianos liberados durante la biosorción de Zn(II).

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

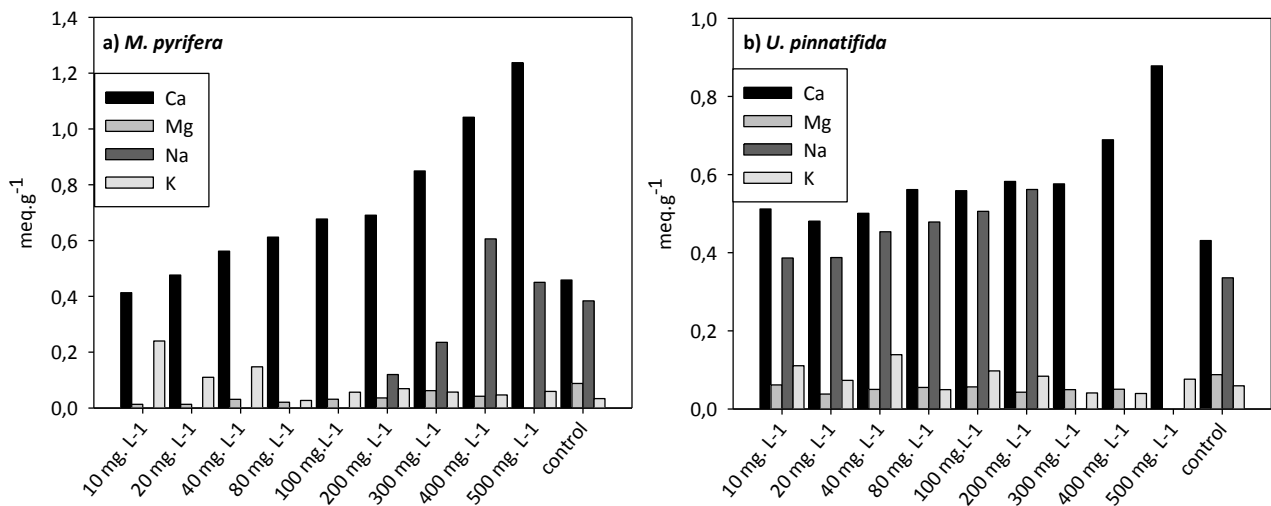


Figura 14. Metales livianos liberados durante la biosorción de Cd(II).

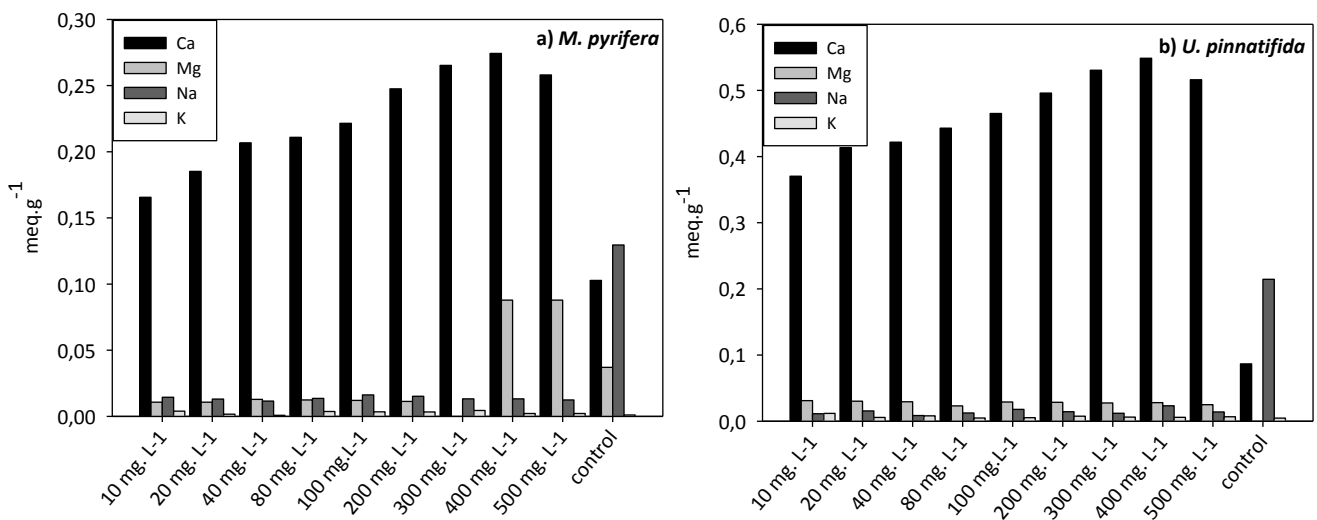


Figura 15. Metales livianos liberados durante la biosorción de Ni(II).

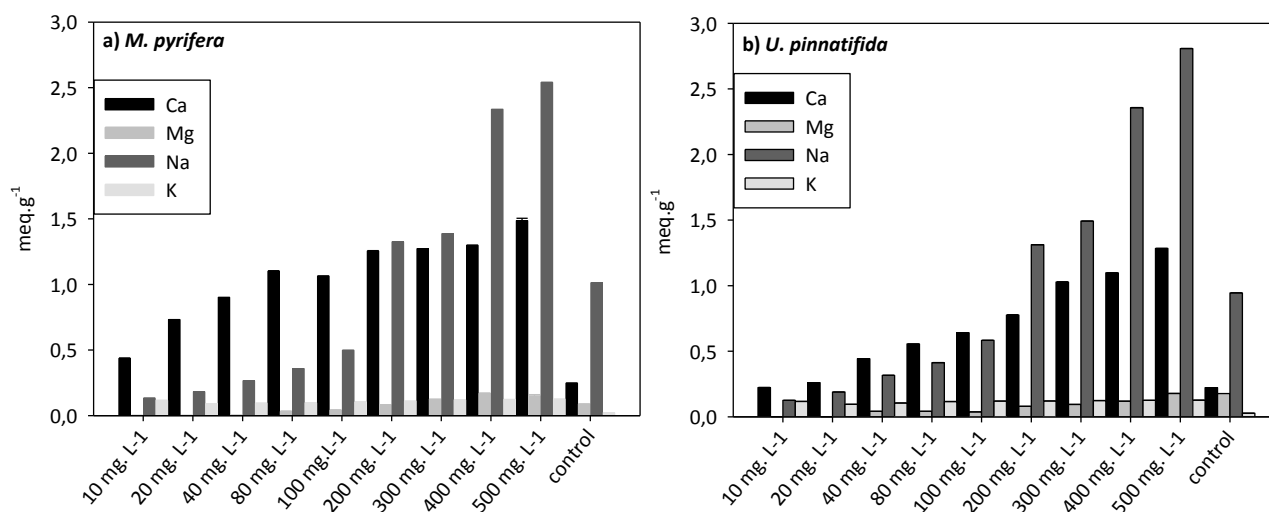


Figura 16. Metales livianos liberados durante la adsorción de Cr(III).

Al finalizar los experimentos de equilibrio, también se se midió el pH de todos los sistemas cuyos valores se muestran en la Tabla 12. En la misma se puede observar que en la mayoría de los casos estudiados hay un aumento del pH final con respecto al pH inicial cuando el metal pesado se encuentra presente a bajas concentraciones y una disminución del mismo (pero siempre por encima del valor de pH inicial) a medida que la concentración inicial del metal pesado es mayor. Lo que significa que cuando el metal se encuentra presente a bajas concentraciones en la solución, hay una competencia entre los protones y el metal por los sitios activos, que se intercambian con iones de  $\text{Na}^+$  que son liberados desde la pared celular del alga. Pero a medida que la concentración del metal aumenta se liberan  $\text{H}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  que se encuentran unidos a la pared celular y que son reemplazados por el metal pesado presente en la solución.

Un caso particular fue el sistema mono componente de Cr(III) en el cual el pH final descendió hasta un orden de magnitud por debajo del pH inicial inclusive a altas concentraciones iniciales. A bajas concentraciones de Cr(III), mientras que  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  (la especie dominante de cromo a pH 4,0) se liga al adsorbente, el  $\text{Ca}^{2+}$  fue liberado por los biosorbentes. A altas concentraciones de Cr(III), el pH decreció hasta 3,6; a este pH, coexisten  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  pero el  $\text{Cr}^{3+}$ , se vuelve dominante en la solución. En estos casos, no solamente el  $\text{Ca}^{2+}$  pero también el  $\text{Na}^+$  se vuelven los principales iones liberados por los biosorbentes y se intercambian con los iones Cr(III) presentes en la solución (Figura 16).



Tabla 12. pH final medido en las experiencias de adsorción en sistemas monocomponentes.

C <sub>i</sub> [mg.L <sup>-1</sup> ]	<i>M. pyrifera</i>					<i>U. pinnatifida</i>				
	Hg(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Cr(III)	Hg(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Cr(III)
10	5,78	5,26	3,33	5,59	4,80	5,01	4,9	3,43	5,02	4,64
20	5,62	5,2	3,33	5,53	4,5	4,79	4,66	3,4	4,99	4,23
40	5,41	5,08	3,35	5,35	4,23	4,57	4,61	3,35	4,82	4,19
80	5,23	4,96	3,35	5,16	3,98	4,42	4,57	3,35	4,80	3,84
100	5,15	5,02	3,35	5,27	3,93	4,30	4,42	3,35	4,79	3,85
200	5,02	4,89	3,3	5,11	3,82	4,20	4,36	3,29	4,68	3,85
300	5,0	4,72	3,27	5,14	3,72	4,17	4,40	3,24	4,65	3,69
400	4,8	4,63	3,26	5,11	3,62	4,18	4,37	3,22	4,55	3,65
500	4,07	4,62	3,26	5,10	3,61	4,17	4,36	3,22	4,52	3,59
Control	5,50	5,80	4,87	5,81	4,87	5,07	5,02	4,50	5,12	4,81

Nota: pH inicial de los sistemas monocomponentes: Zn(II), Ni(II) y Cr(II)= a 4,0, Cd(II)= 3,0 y Hg(II)=5,0.

Por otro lado, las diferencias en la variación del pH y como así también el comportamiento en cuanto a la liberación de iones livianos entre *M. pyrifera* and *U. pinnatifida* durante la adsorción de los metales pesados estudiados podría indicar que ambos biomateriales tiene sitios de enlace diferentes sobre su pared celular y por lo tanto los mecanismos involucrados serían distintos.

#### IV.5.2- Análisis ESEM- EDAX y FT IR de los sistemas monocomponentes

La aplicación de la técnica ESEM-EDAX permitió la caracterización morfológica, a través del análisis de las micrografías obtenidas, y química, a través de los espectros EDAX, de las muestras. Los espectros EDAX de los biosorbentes empleados en los distintos ensayos de adsorción mostraron en todos los casos la presencia de calcio sobre la pared celular, indicando que el pretratamiento con CaCl<sub>2</sub> 0,2M fue efectivo tanto para *M. pyrifera* (Figura 17 A-E) como para *U. pinnatifida* (Figura 18 A-E). En algunos

casos es posible observar otros elementos naturalmente presentes en algas marinas como  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  y  $K^+$ . La adsorción de los metales no solamente se produjo sobre la parte superficial de las partículas sino también en la parte interna de las mismas, cuando estas quedaron expuestas esto puede ser observado en las micrografías ESEM mostrada en la (Figura 17 A y E). Fue posible identificar diferencias significativas en cuanto a la distribución de los metales pesados estudiados sobre los biosorbentes. Se determinó que los iones metálicos Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) se encontraron distribuidos de manera uniforme sobre toda la superficie de la partículas de *M. pyrifer* de los ensayos mono componentes (Figuras 17 A, B, C, D, E). Mientras que estos mismos metales pesados, con excepción de Ni(II); fueron detectados en ciertos puntos de la superficie de la biomasa de *U. pinnatifida*, que pueden verse como puntos blancos fácilmente identificables en las micrografías de ESEM (Figura 18 A, B, C, D, E). Los espectros obtenidos en las regiones de dichos puntos producen una señal correspondiente al metal adsorbido que la obtenida en otras zonas del biosorbente.

Otro hecho interesante de señalar, es la desaparición del pico de S en los espectros obtenidos en presencia de Hg(II), lo que indicaría el involucramiento de este elemento en la adsorción de Hg(II), este resultado concuerda con lo predicho por la teoría de ácidos y bases débiles y fuertes (Teoría HASB) ya que este elemento pertenece al grupo III y presenta una alta afinidad por los ligandos de la clase B, entre los que se encuentran los grupos con átomos de azufre.

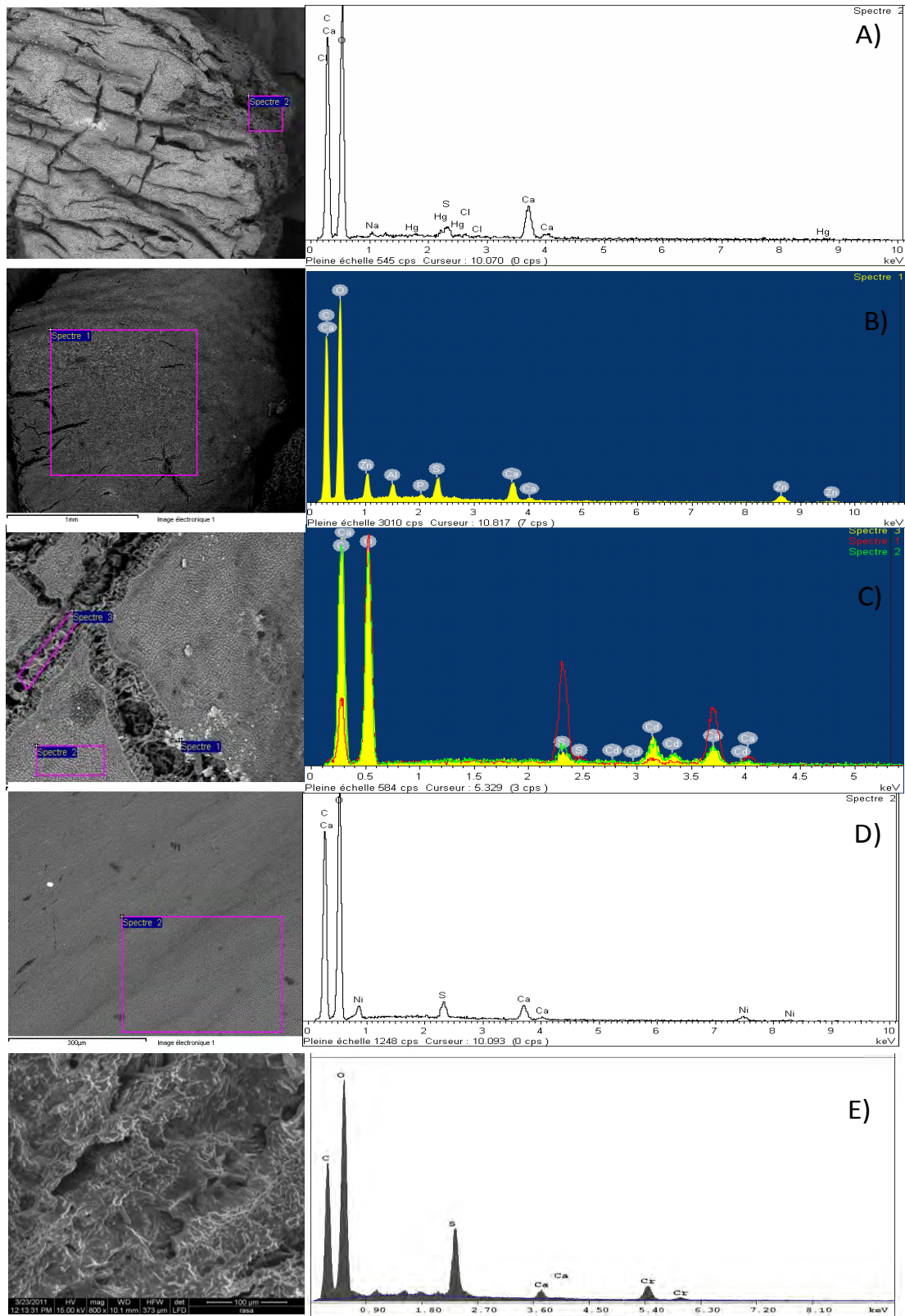


Figura 17. Micrografías ESEM EDAX de partículas de *M. pyrifera* recuperadas de experiencias de adsorción monometálicas cargadas con: a) Hg(II); b) Zn(II); c) Cd(II); d) Ni(II); e) Cr(III).



El análisis de los espectros FT- IR permite obtener una mayor comprensión sobre los grupos funcionales presentes en la superficie de la biomasa, involucrados en la adsorción de los metales pesados. Numerosos grupos químicos han sido propuestos como los responsables en la biosorción de metales por las macroalgas. Los grupos carboxílicos son los principales grupos funcionales involucrados en las reacciones de unión en los materiales biológicos. Sin embargo, otros grupos funcionales conteniendo N y S por ejemplo formando parte de proteínas pueden ser importantes en la adsorción de metales (Yalçin y col., 2009). La importancia de los mismos es relativa, dependiendo de varios factores como la cantidad de sitios, su accesibilidad, el estado químico y la afinidad entre los sitios y el metal (Pavasant y col., 2006). Las Figuras 19 y 20 muestran los espectros de FT-IR correspondientes a *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*, respectivamente; antes y después de la adsorción de Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III). La presencia de los grupos aminos sobre la pared celular de ambos biomateriales fue confirmado por la presencia de picos a  $1619\text{ cm}^{-1}$  (doblamiento N-H) y picos entre  $1340\text{-}1020$  (estiramiento C-N). Los picos encontrados dentro del rango  $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a uniones con azufre orgánico (S-O; S-C). Las interacciones que tuvieron lugar entre los metales pesados y los grupos funcionales presentes en la pared celular de ambos biomateriales, produjeron corrimientos de algunos picos, desde  $1522\text{ cm}^{-1}$  a  $1519\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento N-H) y  $1245\text{ cm}^{-1}$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento de C-O de alcoholes o grupos carboxílicos). Esto significa que las aminas y los grupos carboxílicos están involucrados en la unión de los metales pesados estudiados a ambos biosorbentes. En el caso de *M. pyrifera* (Figura 19), la principal diferencia entre el control a pH5 y la biomasa cargada con Hg(II) consistió en la presencia de los picos correspondientes a uniones C-H ( $885\text{ cm}^{-1}$ ) en la biomasa cargada con el metal. Otro resultado importante fue la presencia de grupos sulfonatos a través de los picos correspondiente al estiramiento de los enlaces S=O y S-O que fueron detectados durante la adsorción de Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) únicamente en *U. pinnatifida*. Los espectros control y de biomasa cargada con metal de *U. pinnatifida* fueron muy similares (Figura 20) y exhibieron una gran diversidad de picos en comparación con *M. pyrifera* lo que refleja una mayor diversidad de sitios. En conclusión la detección de los grupos sulfonatos en los espectros FT-IR de *U. pinnatifida* resultó la principal diferencia encontrada con *M. pyrifera*. En general los grupos carboxílicos y aminas estuvieron involucrados en la adsorción de los metales pesados estudiados por ambos biomateriales. Los resultados de FT- IR concuerdan con

el principio HASB, lo que indica que los grupos que contienen átomos de nitrógeno y azufre tienen un importante rol en la adsorción de Hg(II). En el caso de la adsorción de Zn(II), Cd(II) Ni(II) y Cr(III), los resultados muestran la interacción con similares tipos de grupos funcionales, lo que también coincide con el principio HASB, ya que al tratarse de metales intermedios pueden interactuar con cualquiera de los tres grupos de ligandos.

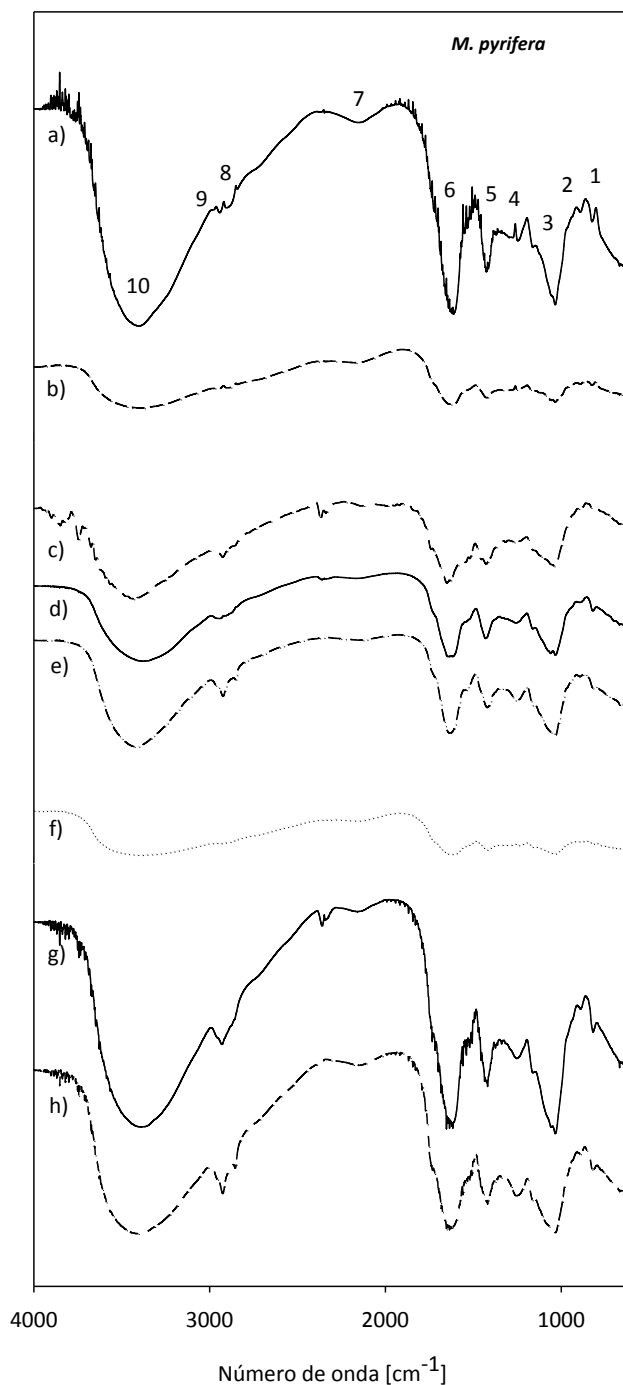


Figura 19 . Espectros FT IR de *M. pyrifera* sin y con metal: a) pH=5,0; b) pH=5, con Hg(II); c) pH=4,0 con Cr(III); d) pH=4,0; e) pH=4,0 con Zn(II); f) pH=4 con Ni(II); g) pH=3; h) pH=3 con Cd(II). Los picos más relevantes son: 1 y 2: N-H estiramiento (amina); 3 y 4:C-H estiramiento (amina III) y C-O estiramiento (COOH); 5: C=O estiramiento simétrico; 6: C=O estiramiento asimétrico; 7,8, 9: C-H estiramiento; 10: N-H estiramiento (amina I) y O-H estiramiento(COOH) (Mata y col., 2008; Ramrakhiani y col., 2011)

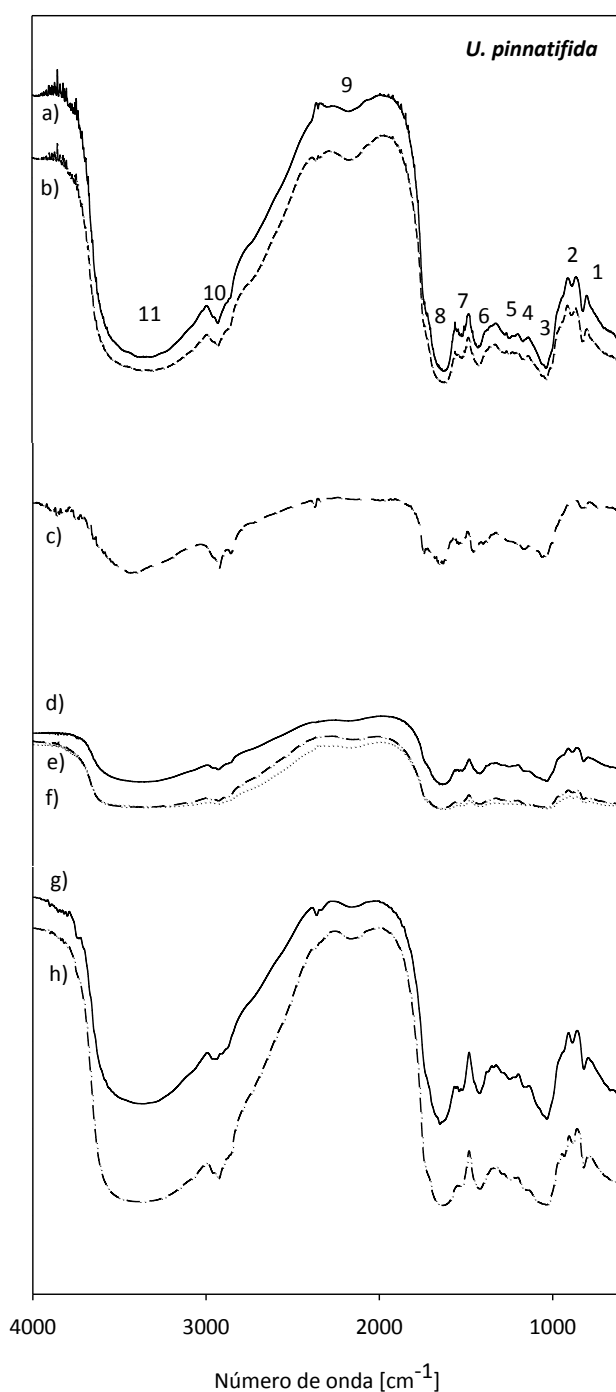


Figura 20. Espectro FT IR de *U. pinnatifida* sin y con metal: a) pH=5,0; b) pH=5, con Hg(II); c) pH=4,0 con Cr(III); d) pH=4,0; e) pH=4,0 con Zn(II); f) pH=4 con Ni(II); g) pH=3; h) pH=3 con Cd(II). Los picos más relevantes son: 1 y 2: N-H estiramiento (amina); 3 y 5: C-H estiramiento (amina III) y C-O estiramiento (COOH); 4: SO<sub>3</sub> estiramiento simétrico; 6: C=O estiramiento simétrico; 7: N-H doblamiento (amida II) y C-N estiramiento en -CO-NH-; 8: asimétrico C=O estiramiento; 9: C-H estiramiento; 10 y 11: N-H estiramiento (amina I) y O-H estiramiento (COOH) (Mata y col., 2008; Ramrakhiani y col., 2011)



### IV.5. 3- Sistemas de dos componentes

#### IV.5.3.1- Sistemas bicomponentes con mercurio

En general, los sistemas reales contienen más de un contaminante metálico disuelto, por lo cual resulta interesante estudiar el efecto de la presencia simultánea de dos metales en la biosorción. En la Figura 21 se muestran las curvas de las cinéticas de adsorción de Hg(II) en presencia de un metal competidor. El objetivo de esta parte del estudio fue determinar el efecto de la presencia de Cd(II), Zn(II) y Ni(II) sobre la cinética de adsorción de Hg(II) empleando ambas algas. Al igual que en los sistemas monometálicos, se observó una primera etapa de adsorción rápida seguida de otra más lenta. Los datos obtenidos se ajustaron con los modelos PPO y PSO, obteniéndose también en este caso, un mejor ajuste al modelo de Pseudo-segundo orden. La Tabla 13 presenta los parámetros del modelo de PSO encontrado para estos casos. En general, la presencia de los iones competidores modificaron la velocidad de adsorción de mercurio, especialmente cuando se utilizó *M. pyrifera*. Los valores de la constante específica de velocidad ( $K_2$ ) resultaron altos en el caso de los sistemas Hg(II)-Zn(II) y Hg(II)-Ni(II) en relación a los sistemas mono componentes de Hg(II).

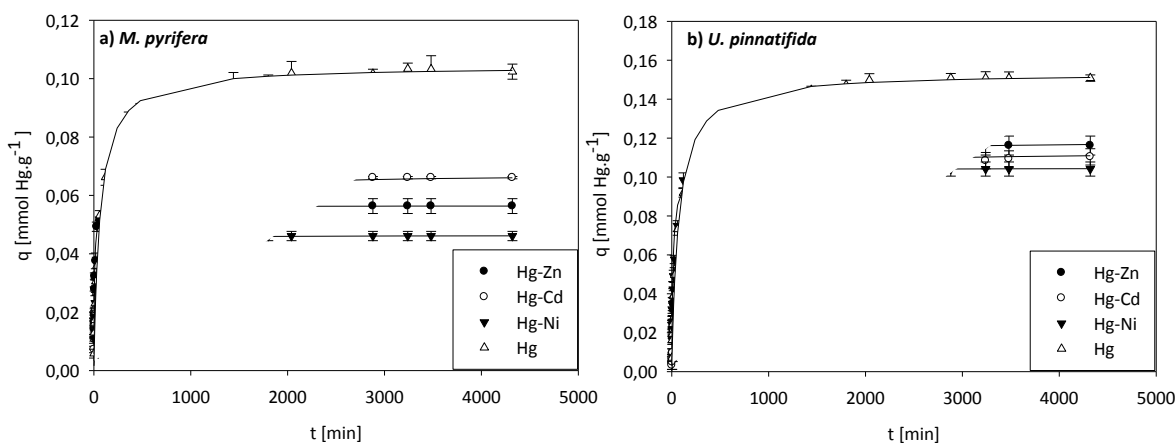


Figura 21. Cinética de adsorción de Hg(II) en presencia de Zn(II), Cd(II) y Ni(II) empleando a) *M. pyrifera* b) *U. pinnatifida*. Las barras representan las desviaciones estandar para dos repeticiones y las líneas continuas el ajuste con el modelo de PSO.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 13. Constantes de Pseudo- segundo orden para sistemas de dos componentes con Hg(II) empleando *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* como adsorbentes.

Biosorbentes	Constantes	Hg (II)	Hg(II)-Zn(II)	Hg(II)-Cd(II)	Hg(II)-Ni(II)
<i>M. pyrifera</i>	$q$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,10	0,056	0,067	0,046
	$K_2$ [g(mmol.min) <sup>-1</sup> ]	0,16	3,05	0,18	1,51
	$R^2$	0,99	1	0,99	1
<i>U. pinnatifida</i>	$q$ [mmol.g <sup>-1</sup> ]	0,15	0,11	0,11	0,10
	$K_2$ [g(mmol.min) <sup>-1</sup> ]	0,10	0,12	0,11	1,39
	$R^2$	0,99	0,99	0,99	1

Cuando se estudia la adsorción de dos metales, las isothermas de adsorción se representan mediante gráficos 3-D, en los que se grafican las cantidades de cada metal adsorbido y la cantidad total en función de las concentraciones de equilibrio de cada metal que conforma el sistema bicomponente. La Figura 22 representa las isothermas de adsorción de Hg(II) en presencia de Zn(II), Cd(II) y Ni(II). Como puede observarse, la presencia de estos metales competidores redujo significativamente la capacidad de adsorción Hg(II) por ambos biosorbentes. Dos hechos pueden destacarse de estas curvas. Por un lado, puede verse que la cantidad total adsorbido en cada caso es distinta y por otro lado se puede observar la meseta de equilibrio en las curvas de adsorción de Hg(II) (que indica que los sitios de unión con Hg(II) se han saturado), mientras que no es posible distinguir dicha forma en las curvas de los otros metales. Estas observaciones se pueden atribuir a que los distintos metales se unen a distintos sitios de la biomasa o una diferencia en la afinidad. Por ello, para tratar de determinar si existe competencia entre los cationes metálicos presentes o hay diferencia en la afinidad del biosorbente por los dos cationes presentes se aplicaron distintos modelos matemáticos para sistemas de dos componentes a los datos representados en la Figura 22. Los parámetros obtenidos al aplicar los modelos Competitivo de Langmuir (Ecs.15a y 15b) y sus aproximaciones (Ecs.16a y 16b), No Competitivo de Langmuir (Ecs.17 y 18) y el modelo de Jain y Snoeyink (Ecs.19 y 20) se representan en la Tabla 14. La aplicación de este último modelo permite estimar la contribución de la competencia en los procesos de biosorción

de dos componentes (Kleinübing y col., 2011). La fracción del metal que se adsorbe sin competencia es igual a la diferencia  $q_{m1}-q_{m2}$  (dónde 1 indica el catión con mayor  $q_m$ ). Por tanto el cociente  $q_{m1}-q_{m2}/q_{m1}$  representa la fracción del metal 1 que se adsorbe de manera no competitiva. De acuerdo a los datos valores hallados para  $q_{m1}$  y  $q_{m2}$  en este modelo, los porcentajes del metal 1 (él de mayor capacidad de adsorción) adsorbido sin competencia con el metal 2 pueden ser calculados. En el caso de los sistemas bicomponentes con Hg(II), este ión fue siempre el de menor  $q_m$  y por lo tanto, el considerado como especie 2. Los porcentajes del metal 1 adsorbido sin competencia con el Hg se muestran en la Tabla 15. Como puede verse, la competencia por los mismos sitios de unión de la biomasa es más importante entre el Hg(II) y el Zn(II) que cuando el Hg(II) se encuentra presente con Cd(II) o Ni(II). Por otro lado, si se compara el comportamiento de ambos biosorbentes entre sí, se puede ver que la competencia siempre es mayor en *U. pinnatifida*. Ya se había señalado que este biosorbente presenta grupos funcionales conteniendo átomos de S, por los que el Hg(II) tiene especial afinidad.

## Remoción de metales pesados empleando alga marina

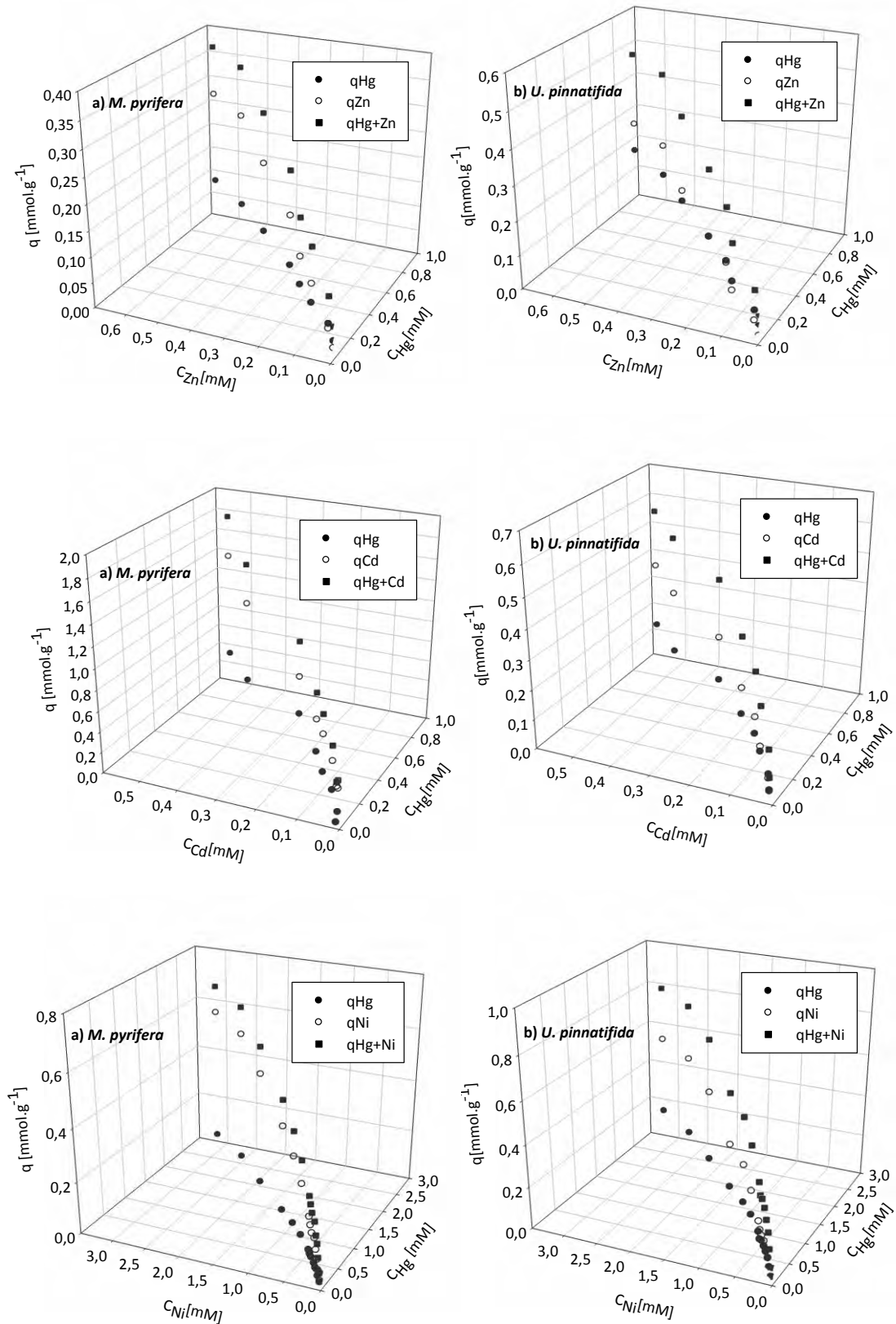


Figura 22. Gráficos 3-D que representa las isothermas de dos componentes Hg-Zn, Hg-Cd y Hg-Ni empleando a) *M. pyrifera* y b) *U. pinnatifida* como adsorbentes.

Tabla 14. Parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de los sistemas bicomponentes con Hg(II) a los modelos Competitivo, Competitivo aproximado, No competitivo y Jain y Snoeyink

Modelo	Hg(II)+Zn(II)		Hg(II)+Cd(II)		Hg(II)+Ni(II)	
	<i>M. pyriferá</i>	<i>U. pinnatifida</i>	<i>M. pyriferá</i>	<i>U. pinnatifida</i>	<i>M. pyriferá</i>	<i>U. pinnatifida</i>
Langmuir	$q_{mHg} = 0,12$	$q_{mHg} = 0,28$	$q_{mHg} = 0,05$	$q_{mHg} = 0,15$	$q_{mHg} = 0,05$	$q_{mHg} = 0,23$
Competitivo	$b_{Hg} = 33,33$	$b_{Hg} = 16,34$	$b_{Hg} = 50$	$b_{Hg} = 36,18$	$b_{Hg} = 20$	$b_{Hg} = 15,00$
(Ec. 15 a y 15 b)	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,96$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,96$	$R^2 = 0,97$	$R^2 = 0,97$
	$q_{mZn} = 0,48$	$q_{mZn} = 0,42$	$q_{mCd} = 1,12$	$q_{mCd} = 0,69$	$q_{mNi} = 0,82$	$q_{mNi} = 0,78$
	$b_{Zn} = 3,57$	$b_{Zn} = 3,73$	$b_{Cd} = 25$	$b_{Cd} = 5,77$	$b_{Ni} = 9,09$	$b_{Ni} = 1,32$
	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,95$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$
Langmuir	$q_{mHg} = 0,80$	$q_{mHg} = 0,84$	$q_{mHg} = 0,82$	$q_{mHg} = 0,84$	$q_{mHg} = 0,82$	$q_{mHg} = 0,84$
Competitivo	$b_{Hg} = 1,75$	$b_{Hg} = 8,33$	$b_{Hg} = 1,61$	$b_{Hg} = 4,85$	$b_{Hg} = 0,90$	$b_{Hg} = 4,16$
(aproximado)	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,60$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$
(Ec. 16 a y 16 b)	$q_{mZn} = 0,67$	$q_{mZn} = 1,53$	$q_{mCd} = 0,87$	$q_{mCd} = 1,08$	$q_{mNi} = 0,69$	$q_{mNi} = 0,92$
	$b_{Zn} = 3,44$	$b_{Zn} = 1,56$	$b_{Cd} = 26,31$	$b_{Cd} = 4,16$	$b_{Ni} = 1,47$	$b_{Ni} = 1,23$
	$R^2 = 0,69$	$R^2 = 0,82$	$R^2 = 0,36$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,80$	$R^2 = 0,68$
Langmuir	$q_{Hg+Zn} = 0,43$	$q_{Hg+Zn} = 0,49$	$q_{Hg+Cd} = 0,58$	$q_{Hg+Cd} = 0,58$	$q_{Hg+Ni} = 0,84$	$q_{Hg+Ni} = 0,94$
No competitivo	$b_{Hg+Zn} = 3,42$	$b_{Hg+Zn} = 7,84$	$b_{Hg+Cd} = 2,8$	$b_{Hg+Cd} = 5,68$	$b_{Hg+Ni} = 0,81$	$b_{Hg+Ni} = 1,57$
(Ec. 17)	$K = 0,29$	$K = 0,12$	$K = 0,35$	$K = 0,17$	$K = 1,23$	$K = 0,63$
	$R^2 = 0,96$	$R^2 = 0,94$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,98$
Teórico	$q_{Zn+Cd} = 1,49$	$q_{Hg+Zn} = 2,37$	$q_{Hg+Cd} = 1,69$	$q_{Hg+Cd} = 1,92$	$q_{Hg+Ni} = 1,51$	$q_{Hg+Ni} = 1,76$
(Ec. 18)	$b_{Hg+Zn} = 5,1$	$b_{Hg+Zn} = 5,15$	$b_{Hg+Cd} = 3,95$	$b_{Hg+Cd} = 5,3$	$b_{Hg+Ni} = 4,18$	$b_{Hg+Ni} = 5,64$
Jain y Snoeyink	$q_{mHg} = 0,10$	$q_{mHg} = 0,42$	$q_{mHg} = 0,06$	$q_{mHg} = 0,18$	$q_{mHg} = 0,05$	$q_{mHg} = 0,23$
(Ec. 19 y 20)	$q_{mZn} = 0,41$	$q_{mZn} = 0,86$	$q_{mCd} = 1,09$	$q_{mCd} = 0,69$	$q_{mNi} = 0,86$	$q_{mNi} = 0,77$
	$b_{Hg} = 33,6$	$b_{Hg} = 15$	$b_{Hg} = 48$	$b_{Hg} = 36,18$	$b_{Hg} = 19$	$b_{Hg} = 15$
	$b_{Zn} = 3,24$	$b_{Zn} = 3,73$	$b_{Cd} = 24,5$	$b_{Cd} = 5,57$	$b_{Ni} = 9,10$	$b_{Ni} = 1,32$
	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$

Los valores de  $q$  están expresados en  $[\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}]$  mientras que los de  $b$  y  $K$  están expresados en  $[\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}]$

Tabla 15. Porcentaje del metal de mayor  $q_m$  adsorbido sin competencia en los sistemas bicomponentes, de acuerdo al modelo de Jain y Snoeyink..

<i>Biomasa</i>	Hg-Zn	Hg-Cd	Hg-Ni
<i>M. pyrifera</i>	75%	94%	94%
<i>U. pinnatifida</i>	50%	74%	70%

En todos los sistemas, el Hg(II) fue el metal de menor  $q_m$

Los valores de  $q_{mHg}$ ,  $q_{mZn}$ ,  $q_{mCd}$  y  $q_{mNi}$  calculados con el Modelo Competitivo de Langmuir (Tabla 14) para los sistemas binarios Hg-Zn, Hg-Cd, Hg-Ni, Zn-Cd, Zn-Ni y Cd-Ni fueron menores que los calculados a partir del Modelo de Langmuir para sistemas monocomponentes, para ambos biosorbentes. Además, puede verse en la Tabla 14 que la suma de la capacidad máxima de adsorción de cada uno de los metales del sistema bimetálico calculada mediante el Modelo No Competitivo fue menor a la suma de los  $q_m$  individuales de cada metal en un sistema mono componente (Tabla 6). Esto indica que existe cierto grado de competencia entre los metales por los mismos sitios de adsorción.

Los coeficientes de afinidad de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* por Hg (II) en todos los sistemas bimetálicos son mayores que los encontrados en sistemas monometálicos. Un elevado valor del parámetro  $b$  de Langmuir determinado para un metal en presencia de otro significa que el biosorbente tiene una alta afinidad por el primer metal (Chong y Volesky, 1995). Por ejemplo, en el caso de la biomasa de *M. pyrifera*, el valor de  $b$  para Hg(II) aumenta de 2,7 determinado en sistemas de un solo componente a 33,33, 50 y 20 L.mmol<sup>-1</sup>, cuando Zn(II), Cd(II) y Ni(II) se encuentran presentes respectivamente, en soluciones de dos componentes. El mismo comportamiento fue observado cuando *U. pinnatifida* fue usada como biosorbente, en este caso, el valor de  $b$  para Hg(II) aumento de 4,4 (en sistema de un solo componente) a 16,34 y 15 L.mmol<sup>-1</sup> en presencia de Zn(II) y Ni(II) y a 36,18 L.mmol<sup>-1</sup> cuando Cd(II) estuvo presente como metal competidor (Tabla 14).

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron comparados con aquellos informados por otros investigadores. Por ejemplo, Herrero y col., (2005) observaron que la remoción de mercurio por *Cystoseira. baccata*, prácticamente no se vio afectada por la presencia de Cd(II), Mg(II), Zn(II), Ca(II), Cu(II) y Pb(II). Ellos justificaron sus

resultados en términos de la diferente especiación química de los metales a pH 6.0. La especiación de los metales es un parámetro crítico que debe ser tenido en cuenta en los procesos de biosorción. Las experiencias de biosorción con mercurio fueron realizados empleando la sal  $\text{HgCl}_2$  por lo tanto, bajo las condiciones experimentales empleadas el mercurio se encontró presente principalmente como la especie neutra  $\text{HgCl}_2$  (Guibal., 2004), mientras que los otros metales aparecen como iones divalentes,  $\text{M}^{2+}$ , que pueden interactuar con la pared celular del alga a través de mecanismos electrostáticos. Este mecanismo limita el efecto de la competencia por la adsorción de especies neutras de mercurio. En el caso de la adsorción de cobre sobre quitosano, Guzmán y col., (2003), mostraron que además de algunos parámetros relacionados directamente con la estructura del polímero, la especiación del metal sigue siendo uno de los parámetros más importantes para predecir las condiciones óptimas de la adsorción del metal. Este parámetro frecuentemente es subestimado.

Las capacidad de biosorción de pellets del hongo *Lentinus edodes* (vivos e inactivos) fueron evaluados en sistemas de dos componentes  $\text{Hg(II)-Cd(II)-Zn(II)}$  (Bayramoğlu y Arica, 2008), encontrando el siguiente orden de afinidad:  $\text{Hg(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$ . Estos autores justificaron sus resultados en virtud de las diferencias en el potencial del electrodo de esos iones, a su carga iónica y radio. La elevada capacidad de adsorción de  $\text{Hg(II)}$  en sistemas de un solo componente y la elevada afinidad de *Lentinus edodes* por  $\text{Hg(II)}$  aún en presencia de diferentes metales pesados puede explicarse por el principio de Ácidos – Bases fuertes y débiles (Principio HASB). Los iones como el  $\text{Hg(II)}$  que son ácidos de Lewis débiles forman uniones fuertes con grupos conteniendo átomos de nitrógeno o azufre como,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{NH}_2$ , e imidazol (Nieboer y Richardson, 1980; Pearson, 1963; Remacle, 1990; Wang y Chen, 2009). Estos grupos químicos aparecen frecuentemente en la pared celular de diferentes materiales biológicos.

### IV.5.3.2- Análisis ESEM EDAX de sistemas binarios con $\text{Hg(II)}$

Las micrografías de ESEM de las muestras recuperadas de los ensayos de dos componentes conteniendo  $\text{Hg(II)}$ , es decir en los sistemas  $\text{Hg-Zn}$ ,  $\text{Hg-Cd}$  y  $\text{Hg-Ni}$  revelan una interesante diferencia en la distribución de ambos metales presentes. Mientras los iones  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  y  $\text{Ni(II)}$  se encontraron distribuidos uniformemente sobre la superficie del biosorbente, el  $\text{Hg(II)}$  fue detectado en ciertos puntos de la

superficie de ambos biomateriales y que pueden ser distinguidos en las micrografías ESEM como puntos blancos. En estos puntos la señal correspondiente a Hg(II) fue más intensa como se puede observar en los espectros EDAX de las Figura 23 A-C (*M. pyrifer*) y Figura 24 A-C (*U. pinnatifida*).

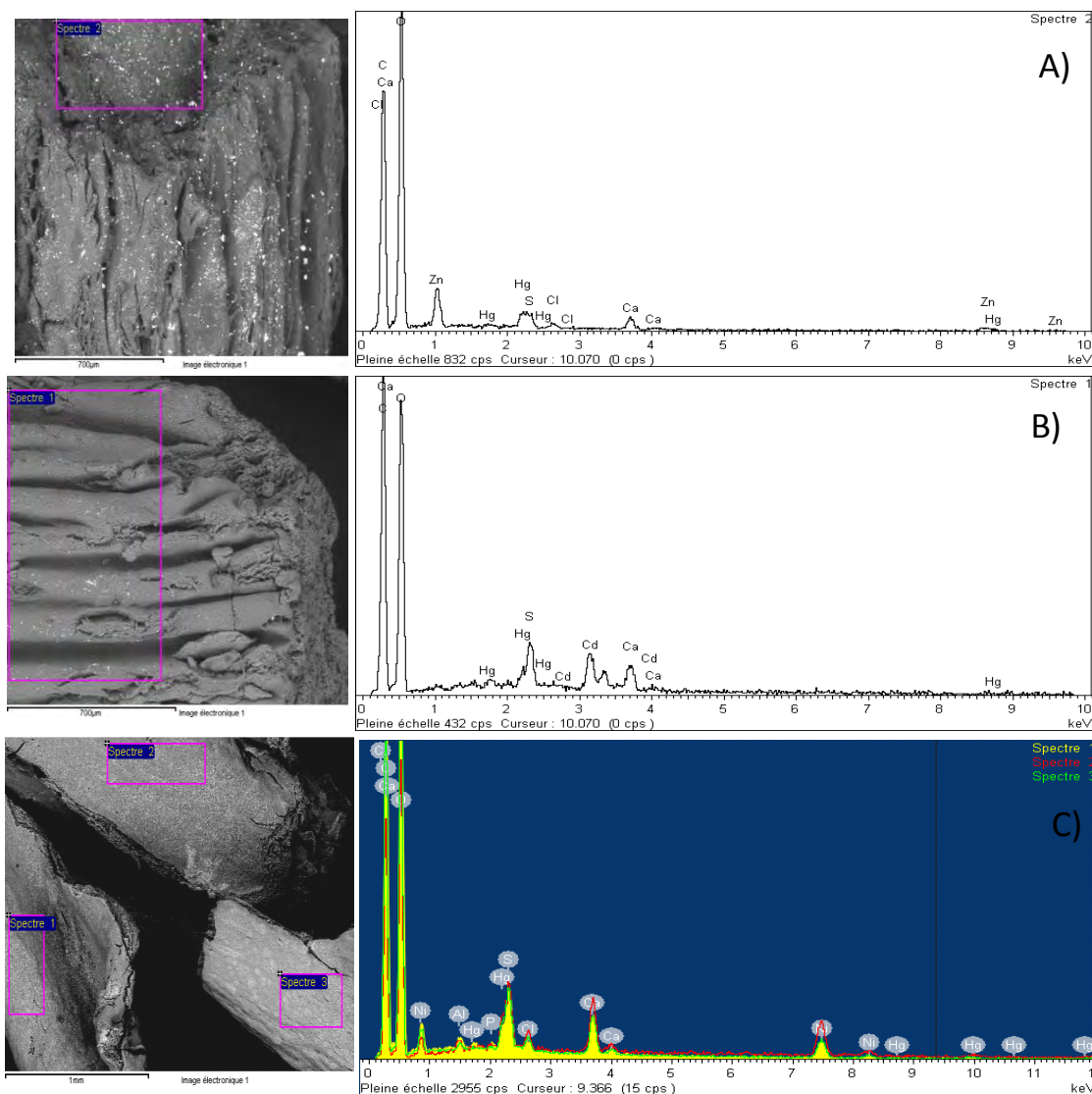


Figura 23. Micrografías ESEM EDAX de partículas de *M. pyrifer* recuperadas de experiencias de adsorción bimetálicas con Hg(II) cargadas con: a) Hg(II)+Zn(II); b) Hg(II)+Cd(II); c) Hg(II)+Ni(II).



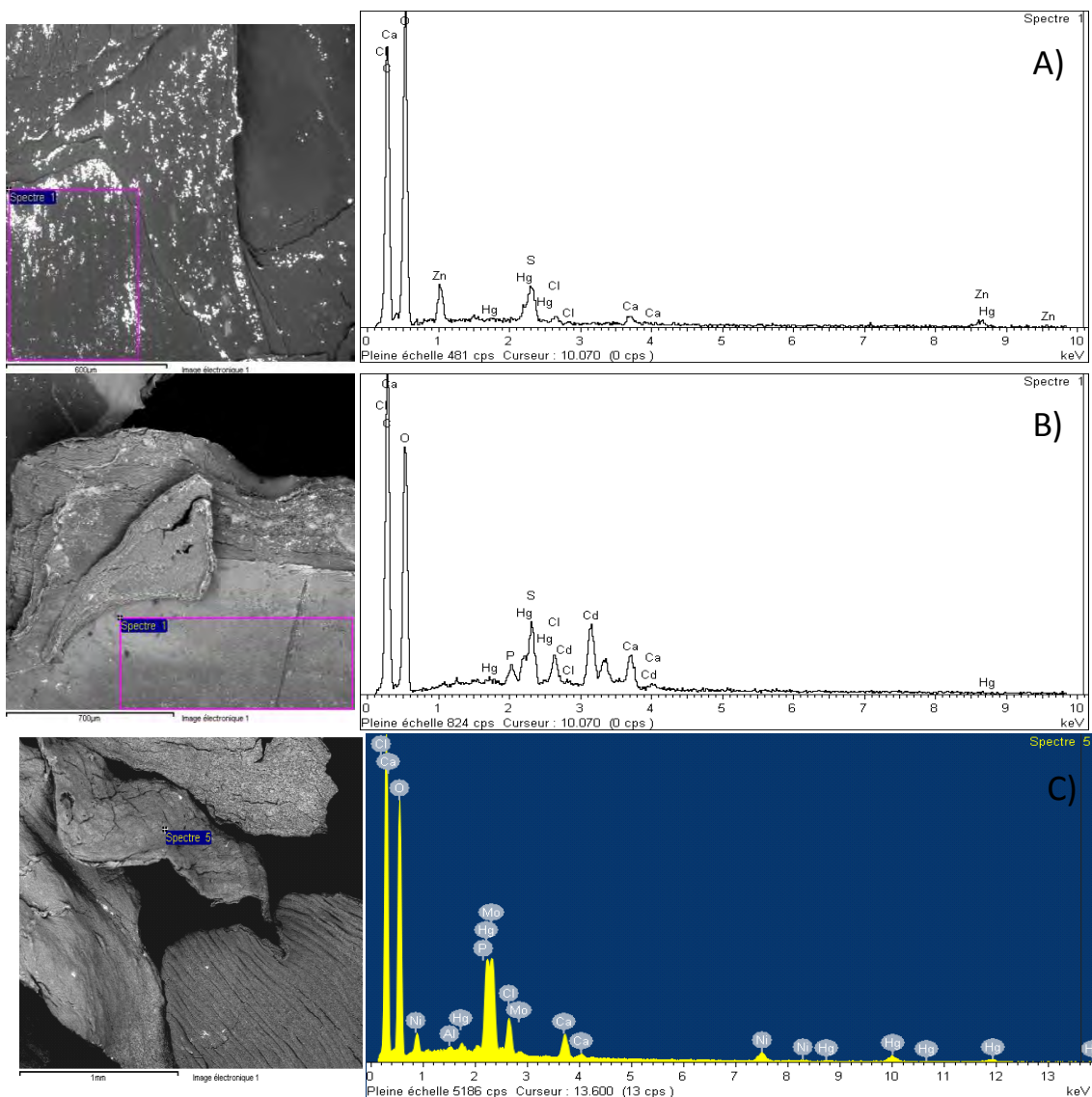


Figura 24. Micrografías ESEM EDAX de partículas de *U. pinnatifida* recuperadas de experiencias de adsorción bimetálicas con Hg(II) cargadas con: a) Hg(II)+Zn(II); b) Hg(II)+Cd(II); c) Hg(II)+Ni(II).

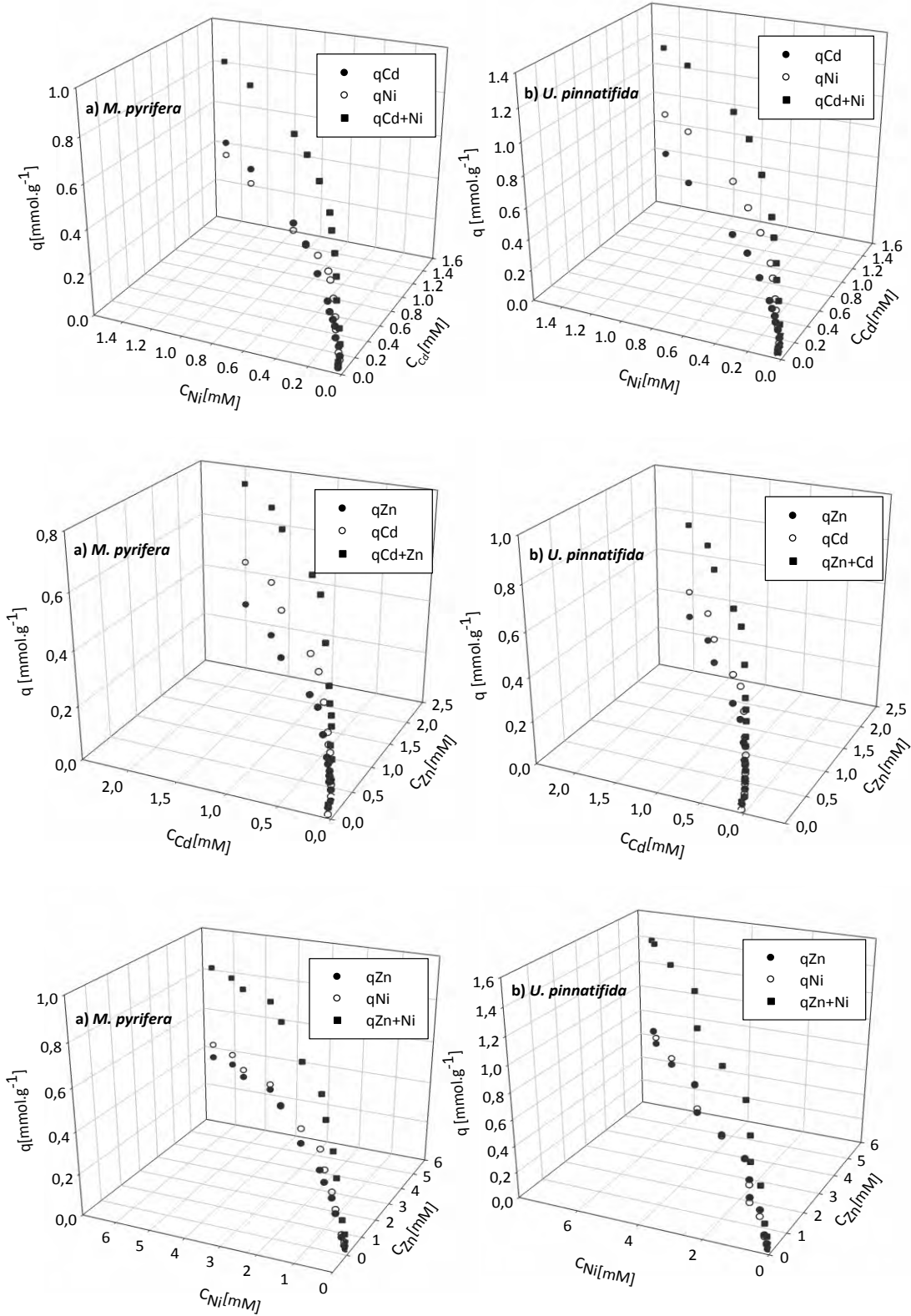
#### IV.5.3.3-Sistemas bicomponentes Zn(II)-Cd(II); Zn(II)-Ni(II) y Cd(II)-Ni(II).

En esta sección se informan y discuten los resultados de los estudios de la adsorción simultánea de dos metales en tres sistemas bicomponentes: Zn-Cd, Zn-Ni y Cd-Ni. Se ha elegido esta combinación dado que es posible encontrarlos juntos en efluentes industriales sobre todo en industrias de acabado o recubrimientos de metales.

En estos casos también se emplearon las gráficas 3-D para presentar la variación de la capacidad de adsorción de los iones individuales y la capacidad total en función de las concentraciones finales de cada ión, en cada uno de los sistemas bimetálicos (Figura 25)

fueron usados para el ajuste de las distintas isothermas bimetalicas. Los parámetros

0



empleando a) *M. pyrifera* y b) *U. pinnatifida* como adsorbentes.

Tabla 16. Parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de los sistemas bicomponentes Cd-Ni, Zn-Cd y Zn-Ni a los modelos Competitivo, Competitivo aproximado, No competitivo y Jain y Snoeyink

Modelo	Zn(II)+Cd(II)		Zn(II)+Ni(II)		Cd(II)+Ni(II)	
	<i>M. pyrifer</i>	<i>U. pinnatifida</i>	<i>M. pyrifer</i>	<i>U. pinnatifida</i>	<i>M. pyrifer</i>	<i>U. pinnatifida</i>
Langmuir	$q_{mZn} = 0,32$	$q_{mZn} = 0,35$	$q_{mZn} = 0,75$	$q_{mZn} = 0,96$	$q_{mCd} = 0,96$	$q_{mCd} = 0,93$
Competitivo	$q_{mCd} = 0,53$	$b_{Zn} = 4,08$	$q_{mNi} = 0,51$	$b_{Zn} = 0,67$	$b_{Cd} = 0,67$	$b_{Cd} = 4,9$
(Ec. 15 a y 15 b)	$b_{Zn} = 4,05$	$R^2 = 0,98$	$b_{Zn} = 0,61$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,97$
	$b_{Cd} = 5,40$	$q_{mCd} = 0,88$	$b_{Ni} = 1,15$	$q_{mNi} = 1,38$	$q_{mNi} = 1,38$	$q_{mNi} = 0,88$
	$R^2 = 0,96$	$b_{Cd} = 2,27$	$R^2 = 0,98$	$b_{Ni} = 0,30$	$b_{Ni} = 0,30$	$b_{Ni} = 7,53$
	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,97$
Langmuir	$q_{mZn} = 0,67$	$q_{mZn} = 1,53$	$q_{mZn} = 0,67$	$q_{mZn} = 1,53$	$q_{mCd} = 1,53$	$q_{mCd} = 1,08$
Competitivo	$b_{Zn} = 1,91$	$b_{Zn} = 0,84$	$b_{Zn} = 0,83$	$b_{Zn} = 0,38$	$b_{Cd} = 0,38$	$b_{Cd} = 5,24$
(aproximado)	$R^2 = 0,96$	$R^2 = 0,97$	$R^2 = 0,91$	$R^2 = 0,96$	$R^2 = 0,96$	$R^2 = 0,99$
(Ec. 16 a y 16 b)	$q_{mCd} = 0,87$	$q_{mCd} = 1,08$	$q_{mNi} = 0,69$	$q_{mNi} = 0,92$	$q_{mNi} = 0,92$	$q_{mNi} = 0,92$
	$b_{Cd} = 4,27$	$b_{Cd} = 7,22$	$b_{Ni} = 0,84$	$b_{Ni} = 0,37$	$b_{Ni} = 0,37$	$b_{Ni} = 6,84$
	$R^2 = 0,97$	$R^2 = 0,97$	$R^2 = 0,94$	$R^2 = 0,96$	$R^2 = 0,96$	$R^2 = 0,96$
Langmuir	$q_{Zn+Cd} = 0,88$	$q_{Zn+Cd} = 0,89$	$q_{Zn+Ni} = 0,96$	$q_{Zn+Ni} = 2,08$	$q_{Cd+Ni} = 2,08$	$q_{Cd+Ni} = 1,29$
No competitivo	$b_{Zn+Cd} = 2,21$	$7,75$	$b_{Zn+Ni} = 0,60$	$b_{Zn+Ni} = 0,24$	$b_{Cd+Ni} = 0,24$	$b_{Cd+Ni} = 4,99$
(Ec. 17)	$K = 0,45$	$K = 0,13$	$K = 1,66$	$K = 4,16$	$K = 4,16$	$K = 0,20$
	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$
Teórico	$q_{Zn+Cd} = 1,54$	$q_{Zn+Cd} = 0,84$	$q_{Zn+Ni} = 1,36$	$q_{Zn+Ni} = 2,45$	$q_{Cd+Ni} = 2,45$	$q_{Cd+Ni} = 2,0$
(Ec. 18)	$b_{Zn+Cd} = 3,65$	$b_{Zn+Cd} = 2,8$	$b_{Zn+Ni} = 3,88$	$b_{Zn+Ni} = 1,99$	$1,99$	$b_{Cd+Ni} = 2,2$
		$R^2 = 0,98$		$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,98$
Jain y Snoeyink	$q_{mZn} = 0,38$	$q_{mZn} = 0,30$	$q_{mZn} = 0,74$	$q_{mZn} = 0,96$	$q_{mCd} = 0,96$	$q_{mCd} = 1,61$
(Ec. 19 y 20)	$q_{mCd} = 0,52$	$q_{mCd} = 0,75$	$q_{mNi} = 0,51$	$q_{mNi} = 1,38$	$q_{mNi} = 1,38$	$q_{mNi} = 0,48$
	$b_{Zn} = 4,06$	$b_{Zn} = 4,55$	$b_{Zn} = 0,61$	$b_{Zn} = 0,67$	$b_{Cd} = 0,67$	$b_{Cd} = 4,1$
	$b_{Cd} = 5,40$	$b_{Cd} = 4,58$	$b_{Ni} = 1,15$	$b_{Ni} = 0,30$	$b_{Ni} = 0,30$	$b_{Ni} = 9,25$
	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,98$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,97$

Los valores de q están expresados en [ mmol g<sup>-1</sup> ] mientras que los de b y K están expresados en [ L mmol<sup>-1</sup> ]

En los sistemas Zn-Cd, la fracción de Cd(II) es la que fue adsorbida sin competencia por ambos biomateriales. La diferencia entre  $q_{mCd}-q_{mZn}$  fue igual a 0,14 mmol.g<sup>-1</sup> y 0,45 mmol.g<sup>-1</sup> en el caso de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*, respectivamente, lo que significa que el 15,90% y el 50,56% de la biosorción de Cd(II) ocurre sin competencia en los sistemas Zn-Cd para ambos biomateriales. En los sistemas Zn-Ni y Cd-Ni la especie que se adsorbe sin el efecto de la competencia fue diferente dependiendo del biosorbente empleado. En el caso de *M. pyrifera* para el sistema Zn-Ni y Cd-Ni fue la fracción de Zn(II) y la de Ni(II) las adsorbidas sin competencia para cada sistema respectivamente mientras que en el caso de *U. pinnatifida* se produjo a la inversa. Para el primer caso, la diferencia entre  $q_{mZn}-q_{mNi}$  y la de  $q_{mNi}-q_{mCd}$  fue igual a 0,23 mmol.g<sup>-1</sup> y 0,35 mmol.g<sup>-1</sup>, respectivamente, es decir, que un 23,95% y un 38,04% de la remoción de Zn(II) y de Ni(II) se produce sin control de la competencia, respectivamente. Para el segundo caso, la diferencia entre  $q_{mNi}-q_{mZn}$  y  $q_{mCd}-q_{mNi}$  fue de 0,42 y de 1,13 mmol.g<sup>-1</sup>. Esto significa que la contribución sin competencia por la fracción Ni(II) y Cd(II) fue de 20,19% y de 87,59% en los sistemas mixtos Zn-Ni y Zn-Cd cuando se empleo *U. pinnatifida*.

Los valores de  $q_{mHg}$ ,  $q_{mZn}$ ,  $q_{mCd}$  y  $q_{mNi}$  calculados con el Modelo Competitivo de Langmuir (Tabla 16) para los sistemas binarios Zn-Cd, Zn-Ni y Cd-Ni fueron menores a los calculados con el Modelo de Langmuir para sistemas mono componentes, tanto en el caso de *M. pyrifera* como en el caso de *U. pinnatifida*. La Tabla 17 compara la capacidad máxima de adsorción de ambos metales mediante el Modelo No Competitivo de Langmuir con el valor obtenido de la suma de los  $q_m$  individuales obtenidos con el Modelo de Langmuir para sistemas de un solo componente. Observando la misma es fácil darse cuenta que en todos los casos la capacidad total máxima de adsorción de sistema bicomponente fue menor a la suma de los  $q_m$  individuales de cada metal en un sistema mono componente (Tabla 14). Estas son evidencias de que los metales compiten por los mismos sitios de adsorción.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 17. Comparación entre la suma de los  $q_m$  individuales obtenidos con Langmuir mono componente con  $q_{mtotal}$  obtenido con el modelo No competitivo de Langmuir bi componentes.

<i>M. pyrifera</i>						
	Hg-Zn [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Hg-Cd [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Hg-Ni [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Zn-Cd [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Zn-Ni [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Cd-Ni [mmol.g <sup>-1</sup> ]
*( $q_{m1}+q_{m2}$ )	1,47	1,63	1,69	1,54	1,36	1,56
** $q_{(m1+2)}$	0,48	1,5	0,84	0,88	0,96	0,92
<i>U. pinnatifida</i>						
	Hg-Zn [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Hg-Cd [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Hg-Ni [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Zn-Cd [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Zn-Ni [mmol.g <sup>-1</sup> ]	Cd-Ni [mmol.g <sup>-1</sup> ]
*( $q_{m1}+q_{m2}$ )	2,37	1,92	1,76	2,61	2,45	2,00
** $q_{(m1+2)}$	0,49	0,58	0,94	0,89	2,08	1,29

\*suma de  $q_m$  individuales obtenidos con Langmuir mono componente.

\*\*  $q_{(m1+2)}$  calculado con el Modelo No competitivo de Langmuir.

La remoción simultánea de Cd(II) y Zn(II) ha sido estudiada empleando otros biosorbentes. Por ejemplo, Chong y Volesky (1995) informaron sobre datos experimentales obtenidos de la adsorción de estos metales empleando *Ascophylum nosodum* (alga marrón). Los parámetros de la isoterma competitiva de Langmuir para este biosorbente en la adsorción de Cd(II) y Zn(II) fueron los siguientes:  $q= 0,67$  mmol.g<sup>-1</sup>,  $b_{Cd}=6,67$  L.mmol<sup>-1</sup> and  $b_{Zn}=2,27$  L.mmol<sup>-1</sup>. Comparando estos resultados con los de la Tabla 12, se puede observar que la máxima capacidad de adsorción ( $q$ ) para *Ascophylum nosodum* fue menor a la calculada para *M. pyrifera* (0,85 mmol.g<sup>-1</sup>) y *U. pinnatifida* (1,23 mmol.g<sup>-1</sup>) y el coeficiente de afinidad de los sitios de unión de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* para ambos metales ( $b_{Zn}$  and  $b_{Cd}$ ) fue remarcablemente más elevado que para *Ascophylum nosodum*. Fagundes – Klen y col., (2007) ha investigado también la remoción simultánea de Zn(II) y Cd(II) empleando *Sargassum filipendula* tratada con CaCl<sub>2</sub> (0,5M), encontraron los siguientes valores de los parámetros usando el modelo competitivo de Langmuir:  $q= 0,54$  mmol.g<sup>-1</sup>,  $b_{Cd}=2,28$  L.mmol<sup>-1</sup> and  $b_{Zn}=4,78$  L.mmol<sup>-1</sup>. Se puede observar que la capacidad máxima informada fue menor a la obtenida a partir de los resultados obtenidos en este trabajo, con respecto al coeficiente de afinidad, encontraron que *Sargassum filipendula* tiene mayor afinidad por Zn(II) que por Cd(II) en sistemas de dos componentes dicho resultado coincide con lo reportado en

el presente trabajo para *U. pinnatifida*. Sin embargo, Luna y col. (2010) quienes trabajaron con *Sargassum filipendula* (biomasa sin tratamiento) determinaron los siguientes valores:  $q= 0,67 \text{ mmol.g}^{-1}$ ,  $b_{Cd}=19,34 \text{ L.mmol}^{-1}$  y  $b_{Zn}=10,40 \text{ L.mmol}^{-1}$ , los más altos valores de afinidad reportados en la literatura. Estos resultados coinciden con el siguiente orden de afinidad  $Cd>Zn$  encontrado también en el presente trabajo en el caso de *M. pyrifera*.

La competencia en la biosorción entre  $Zn(II)$  y  $Ni(II)$  fue estudiada en sistemas binarios empleando lodos digeridos anaeróbicos por Artola y col., (1999). Los sistemas mixtos fueron preparados colocando cada metal a una misma concentración inicial, que fueron de  $2,5 \text{ mmol. L}^{-1}$  y de  $8 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Pudieron determinar que a bajas concentraciones iniciales de cada metal, la cantidad de metal adsorbido fue de  $0,56 \text{ mmol.g}^{-1}$  y  $0,43 \text{ mmol.g}^{-1}$  para  $Zn(II)$  y  $Ni(II)$  respectivamente, mientras que cuando la concentración inicial de ambos metales fue mayor, la diferencia fue más grande entre la cantidad adsorbida por  $Zn(II)$  ( $0,74 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) y la de  $Ni(II)$  ( $0,05 \text{ mmol.g}^{-1}$ ), en función de estos resultados establecieron el siguiente orden de afinidad  $Zn(II)>Ni(II)$  en los sistemas binarios que coincidieron con el mismo orden de afinidad que obtuvieron en sistemas de un solo componente. Este mismo orden de afinidad fue determinado para *M. pyrifera* en sistemas mono componentes y para *U. pinnatifida* en sistemas de dos componentes.

La biosorción de  $Cd-Ni$  en sistemas bicomponentes por *Chlorella vulgaris* fue estudiada por Aksu y Dönmez (2006). Estos investigadores determinaron el efecto de  $Cd(II)$  sobre la adsorción de  $Ni(II)$  y a la inversa, para lo cual estudiaron como cambiaban los parámetros de Langmuir para sistemas monocomponentes en presencia de otro metal a diferentes concentraciones. Ellos encontraron que *Chlorella vulgaris* tiene mayor afinidad por  $Cd(II)$  que por  $Ni(II)$  y también una mayor capacidad de adsorción de  $Cd(II)$  que de  $Ni(II)$ , establecieron que estos metales interactúan de forma antagónica y que el  $Ni(II)$  se comportó como un competidor muy débil. Estos resultados fueron diferentes a los encontrados en este trabajo, dado que se estableció un orden de afinidad inverso, tanto en los sistemas monocomponentes como bicomponentes, lo cual podría justificarse considerando que los grupos funcionales involucrados en el proceso de remoción de estos metales no son los mismos porque *Chlorella vulgaris* es un alga verde y los biosorbentes empleados en este trabajo fueron algas marrones. En este sentido, se debe tener en cuenta la clasificación de ácidos y bases, fuertes y débiles (Cap I.7), la cual establece que los iones metálicos intermedios,  $Ni(II)$  y  $Cd(II)$ , pueden

establecer uniones con los tres grupos de ligandos pero con diferente preferencias. Considerando el radio iónico de ambos metales de 0,78 y 0,97 nm para Ni(II) y Cd(II), respectivamente, la adsorción de Ni(II) se vería más favorecida que la de Cd(II) debido a su menor radio iónico.

Un análisis de los resultados obtenidos en todos los sistemas bimetálicos estudiados sugieren que *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* tiene una mayor afinidad por Hg(II) que por Zn(II), Cd(II) y Ni(II). Además ambos biomateriales tienen mayor afinidad por Ni(II) que por Cd(II). Este orden de afinidad coincide con el obtenido a partir de los sistemas mono componentes. Por otro lado, *M. pyrifera* prefiere a Cd(II) y Ni(II) en presencia de Zn(II) y *U. pinnatifida* prefiere a Zn(II) en presencia de Cd(II) y Ni(II) siendo esta una diferencia muy importante, que caracteriza a cada biosorbente. En la Tabla 18 se presenta un resumen sobre las conclusiones que se pueden obtener del análisis de la afinidad de los biosorbentes por los distintos metales ensayados en los sistemas bicomponentes.

Tabla 18. Orden de afinidad según los coeficientes de afinidad *b* del Modelo Competitivo de Langmuir para sistemas bicomponentes.

Sistema	<i>M. pyrifera</i>	<i>U. pinnatifida</i>
Hg-Zn	Hg>Zn	Hg>Zn
Hg-Cd	Hg>Cd	Hg>Cd
Hg-Ni	Hg>Ni	Hg>Ni
Zn-Cd	Cd>Zn	Zn>Cd
Zn-Ni	Ni>Zn	Zn>Ni
Cd-Ni	Ni>Cd	Ni>Cd
Orden de afinidad sistema bi componentes	Hg>Ni>Cd>Zn	Hg>Zn> Ni>Cd
Orden de afinidad sistema mono componente	Hg>Zn> Ni>Cd	Hg>Ni>Cd>Zn

Resumiendo los resultados presentados en este trabajo como otros existentes en bibliografía, demuestran que no es posible inferir directamente cual será el comportamiento de un adsorbente en un sistema bimetálico a partir de los resultados

obtenidos en sistemas monometálicos debido a que en sistemas mixtos pueden tener lugar distintos tipos de interacciones inhibitorias, antagonismo o sinergismo entre los dos metales en solución, y entre estos con el biosorbente que no se manifiestan en sistemas monometálicos, por eso es importante realizar estudios en presencia de ambos adsorbatos simultáneamente.

En conclusión se puede afirmar que en los tres sistemas mixtos con Hg(II) hay una clara inhibición de la adsorción de Hg(II) en presencia de Zn(II), Cd(II) y Ni(II) para ambos biosorbentes y que existe una relación antagónica entre Zn(II), Cd(II) y Ni(II) debido a la fuerte competencia por los sitios activos presentes en la pared celular del alga. Lo cual se vio reflejado por los valores sobre las capacidades máximas calculada con el modelo No Competitivo de Langmuir que fue menor a la suma de las capacidades máximas individuales en sistemas monocomponentes e incluso por el cambio del orden de afinidad entre los sistemas de un solo y de dos componentes.

#### IV.5.3.4- Análisis ESEM EDAX de sistemas binarios Zn(II)-Cd(II) y Zn(II)-Ni(II)

Las muestras de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* de los sistemas bicomponentes Zn-Cd y Zn-Ni también fueron analizadas con ESEM EDAX (Figura 26 A-C). En estos casos, se determinó una distribución uniforme de estos metales por toda la superficie de la partícula, lo cual coincide con los resultados obtenidos con las muestras de los sistemas monocomponentes para el caso de *M. pyrifera* pero no para el caso de *U. pinnatifida*. Lo que estaría indicando que ambos biomateriales son diferentes en cuanto a la forma en que sus sitios activos se encuentran distribuidos sobre la superficie de la biomasa, también en cuanto a los grupos funcionales que estarían interviniendo en la unión de los diferentes iones.



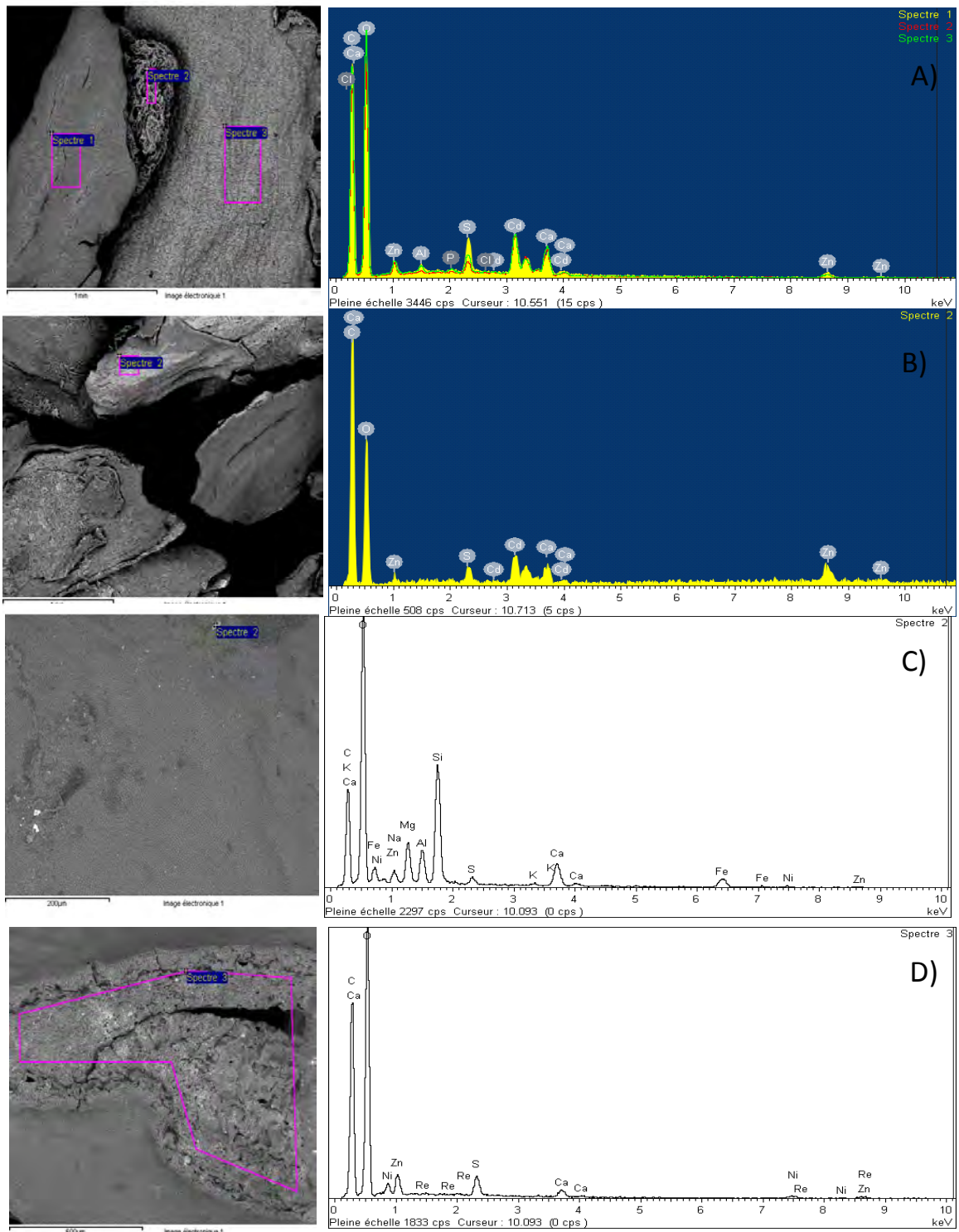


Figura 26. Análisis ESEM EDAX que corresponde a: a) *M. pyriferá* con Zn(II)+Cd(II); b) *U. pinnatifida* con Zn(II)+Cd(II) ; c) *M. pyriferá* con Zn(II)+Ni(II); d) *U. pinnatifida* con Zn(II)+Ni(II).

#### IV.6- Adsorción en columnas

##### IV.6.1- Sistemas monocomponentes

Los estudios en lote proporcionaron información sobre las condiciones óptimas para la adsorción, los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio y las capacidades máximas y las afinidades del biosorbente. Pero para las aplicaciones prácticas de biosorción son esenciales los estudios en columnas y estos se llevaron a cabo empleando columnas de lecho fijo. El funcionamiento de una columna es juzgado por el tiempo de servicio, el cual es definido como el tiempo en que el metal adsorbido alcanza a quebrar el lecho de la columna y es detectado en el efluente de salida. A partir de ese momento la columna puede llegar a la saturación, entonces debe ser regenerada. El objetivo del estudio de la biosorción en columna es optimizar el funcionamiento de las mismas en función de las distintas variables que determinan el tiempo de servicio, tales como el caudal y/o concentración de solución que ingresa a la columna, la altura del relleno, el pH de la solución. En este trabajo se eligió trabajar con una columna fija y probar dos caudales de alimentación:  $50 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  y  $120 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ . Se empleó *M. pyriferá* como material de relleno y una solución de Zn(II) de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  con el objetivo de definir el caudal al cual se iban a realizar los posteriores ensayos. La Figura 27 muestra las curvas de ruptura obtenidas junto con sus respectivos ajustes a los modelos de Thomas, Yoon – Nelson y Dosis-Respuesta.

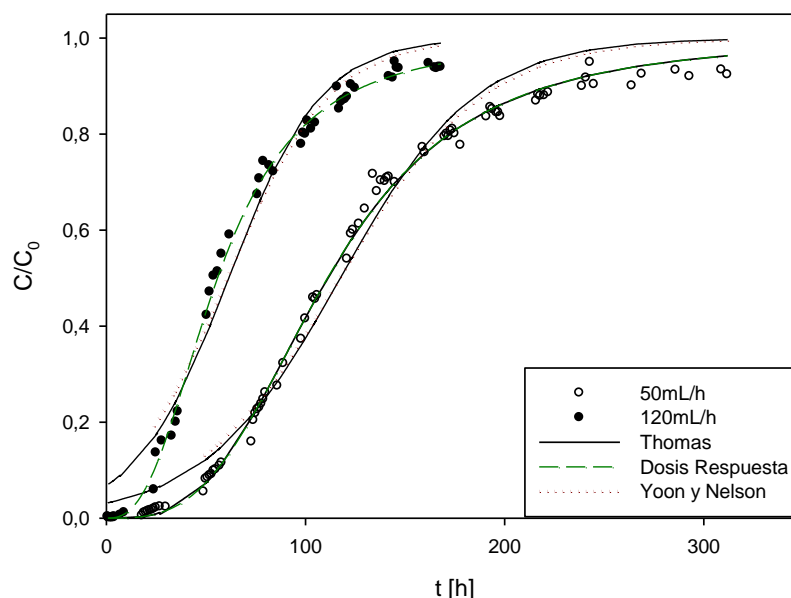


Figura 27. Curva de ruptura para la adsorción de Zn(II) en una columna de lecho fijo rellena con *M. pyriferá* ( $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Los símbolos representan los puntos experimentales y las líneas los ajustes con los modelos de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis y Respuesta

Se puede observar que al aumentar el caudal de alimentación de  $50 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  a  $120 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  el tiempo de ruptura pasó de 240 hs a 120 hs, y el porcentaje de metal adsorbido disminuyó de 52% y 45%. La disminución en el  $t_r$  al aumentar el caudal está directamente relacionado con el menor tiempo de residencia de la solución en la columna y a limitaciones difusionales que redundan en una disminución de la performance de la columna. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, los porcentajes retenidos no fueron tan diferentes y por ello se decidió utilizar un caudal de  $120 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  para la alimentación de las columnas de biosorción empleando *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* como material de relleno. Las curvas de ruptura obtenidas para cada metal estudiado se muestran en la Figura 28. En todos los casos se trabajaron las columnas hasta la saturación de las mismas.

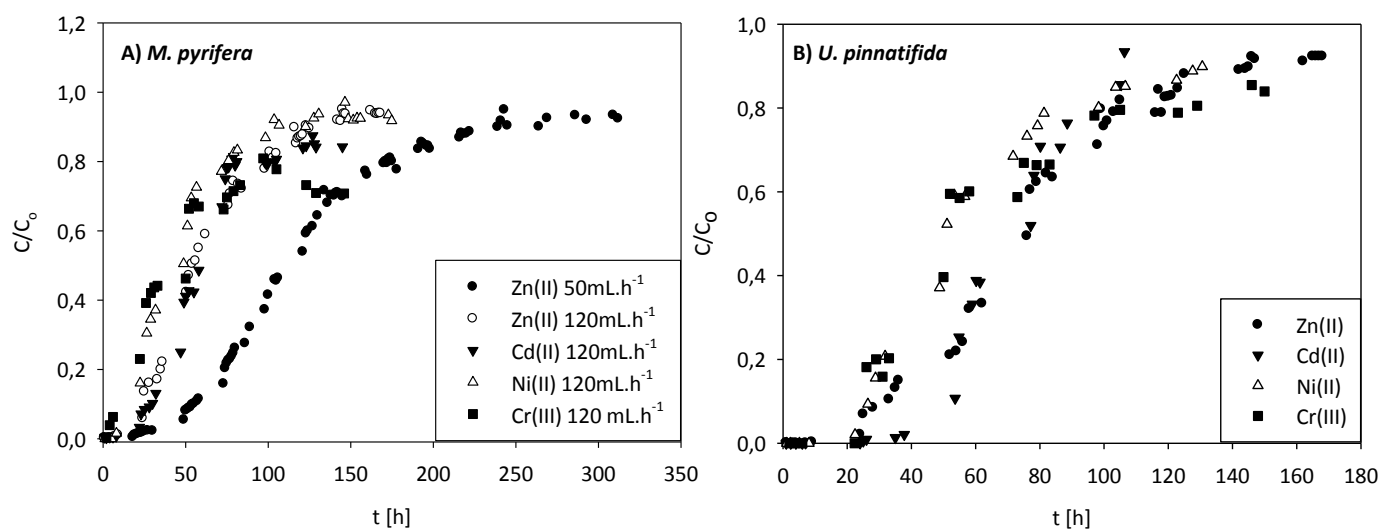


Figura 28 . Curvas de ruptura de Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) en columnas de lecho fijo rellenas con: a) *M. pyrifera*; b) *U. pinnatifida*

En la Tabla 19 se muestran los parámetros obtenidos a partir del análisis de los datos experimentales presentados en las curvas de ruptura y los obtenidos mediante el ajuste de dichos datos con los distintos modelos.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 19. Parámetros de la Curva de Ruptura y de los modelos de Thomas, Yoon- Nelson y Dosis Respuesta para la adsorción de Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) en columnas de lecho fijo empleado *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*

Parámetros		<i>M. pyrifera</i>					<i>U. pinnatifida</i>			
		Zn(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Cr(III)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Cr(III)
Curvas de ruptura	Q [mL h <sup>-1</sup> ]	50	120	120	120	120	100	100	100	100
	tr [h]	49	24	21	12	6	25	40	25	25
	t <sub>90%</sub> [h]	240	140	145	100	146*	145	107	130	150
	Vr [mL]	2450	2880	2520	1440	720	2500	4000	2500	2500
	q [mg g <sup>-1</sup> ]	109,3	155,1	136,7	112,3	167,63	130,6	88,5	122,3	140,4
	MTZ [cm]	7,2	7,2	7,1	7,1	7,0	5,2	5,4	5,2	5,2
	masa total [mg]	576	817	722	592,32	884,40	688,315	465,34	644,8	740,4
	% ads.	51,75	44,95	47,26	48,26	42,62	53,88	68,90	47,34	46,58
Thomas	K <sub>Th</sub> [L.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ]	6,0x10 <sup>-4</sup>	8,7x10 <sup>-4</sup>	1,3x10 <sup>-3</sup>	1,1x10 <sup>-3</sup>	5,7x10 <sup>-4</sup>	9,2x10 <sup>-4</sup>	1,6x10 <sup>-3</sup>	5,6x10 <sup>-3</sup>	4,2x10 <sup>-3</sup>
	q <sub>0</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ]	54,2	69	57,4	51,8	57,7	69,5	59,7	53,9	58,1
	R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,97	0,98	0,87	0,99	0,98	0,97	0,95
	t <sub>r</sub> [h]	16,8	-7	7,5	-8	-51	9,35	30,7	13,7	12,7
	t <sub>s</sub> [h]	193	113	99	86	125	50,3	115	41,5	55,6
	MTZ [cm]	7,0	6,8	7,1	6,8	6,3	7,1	8,0	7,0	6,7
	Yoon Nelson	K <sub>YN</sub> [h <sup>-1</sup> ]	0,0279	0,0395	0,054	0,043	0,0183	0,043	0,0668	0,0452
τ <sub>calc</sub> [h]		108,66	60,51	59,88	43,92	41,63	76,02	71,19	55,61	59,87
R <sup>2</sup>		0,99	0,98	0,95	0,97	0,83	0,98	0,97	0,96	0,87
Dosis Respuesta	A	3,16	2,61	2,98	2,20	1,20	3,30	4,89	2,71	2,11
	B	9 x10 <sup>-3</sup>	1,8 x10 <sup>-2</sup>	1,7 x10 <sup>-2</sup>	2,4 x10 <sup>-2</sup>	2,5 x10 <sup>-2</sup>	1,3x10 <sup>-2</sup>	1,4x10 <sup>-2</sup>	1,9x10 <sup>-2</sup>	1,7x10 <sup>-2</sup>
	q <sub>0</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ]	51,2	62,7	54,6	46,2	46,6	65,8	58,4	50,2	52,9
	R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,97	0,99	0,94	0,99	0,98	0,98	0,96

Se observa que los tiempos de ruptura encontrados para cada metal resultaron mayores cuando las columnas se rellenaron con *U. pinnatifida* que con *M. pyrifera*, lo que muestra la mayor capacidad de retención del primer biosorbente. Los valores de *q* retenidos se calcularon en todos los casos como la cantidad de metal retenido en la

columna desde el comienzo de la operación hasta la saturación de la misma, que se tomó cuando la concentración de salida fue del 90% de la entrada ( $C/C_0=0,9$ ). Dado que se tomó la misma condición para todas las columnas, los valores de  $q$  encontrados no difieren significativamente. Los valores de  $q$  calculados para las columnas son mayores que los hallados en las experiencias de adsorción en lote. Esto puede atribuirse a la formación de un gran gradiente de concentración en la zona de transferencia durante la operación de la columna (Gupta y col., 2004). Según Volesky y Prasetyo (1994), la fuerza impulsora para la adsorción es la diferencia de concentración del soluto sobre el adsorbente y en la solución. A una alta diferencia de concentración se provee una alta fuerza impulsora para el proceso de adsorción. En el caso de experiencias en lote este gradiente disminuye con el tiempo hasta establecerse el equilibrio, mientras que en la operación en columna este gradiente en la zona de transferencia siempre es alto.

En este caso, para evaluar que columna tuvo una mejor performance, la comparación debe hacerse en base a los tiempos de operación. En este sentido, puede verse que los  $t_r$  obtenidos para cada metal no difieren mucho con el biosorbente excepto en el caso de Cd(II), para el cual el  $t_s$  en la columna de *M. pyrifera* es mayor que en la columna con *U. pinnatifida* y el Ni(II), en que se presenta la situación opuesta. De acuerdo a la capacidad máxima calculada en  $t_s$  se pudo establecer el siguiente orden, que fue el mismo para ambos biosorbente: Zn>Cd>Cr>Ni.

Los valores de  $q_o$  estimados con los Modelos de Thomas y Dosis- Respuesta resultaron muy similares para cada biosorbente, siendo en general, levemente superiores los hallados para *U. pinnatifida*. El  $t_r$  (tiempo de ruptura) calculado con el modelo de Thomas fue significativamente menor para todos los metales pesados que los experimentales. Además este modelo da valores de  $q_o$  bastante menores a los que pueden calcularse a partir de los datos experimentales. Esto se debe a que este modelo subestima la performance de la columna al comienzo de la operación, como puede verse en el gráfico del ajuste de la Figura 27. Mediante el modelo Yoon y Nelson se obtuvo el parámetro  $\tau$  que es el tiempo requerido para que el adsorbente retenga el 50% de la concentración inicial. Las columnas cuyo empaquetamiento fue con biomasa de *M. pyrifera* requirieron menor tiempo (de 40 a 60 hs) para retener el 50 % de la concentración inicial, mientras que a las columnas rellenas con *U. pinnatifida* les demandó un tiempo entre 54 a 80 hs, siendo los menores los obtenidos con Cr(III). Los coeficientes de correlación hallados para los tres modelos fueron en general aceptables.

Sin embargo, se observa en la Figura 27, en la que se presentan los datos experimentales y las curvas obtenidas mediante los ajustes a las tres ecuaciones para la adsorción de Zn(II), que el modelo de Dosis Respuesta ajustó mejor los datos experimentales en todo el rango medido. Esta situación se encontró en todos los sistemas y coincide con la reportada por Yagnentkovsky (2011) para la adsorción de Zn(II), Ni(II) y Cr(III) en columnas de lecho fijo rellenas con *U. pinnatifida*.

El comportamiento de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y del pH también fue evaluado durante el funcionamiento de las columnas de biosorción con ambos biomateriales. La Figura 29 muestra las curvas de ruptura y las curvas de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y el pH para cada metal y biosorbente durante la operación de las columnas. Como se puede observar en las mismas, la liberación de  $\text{Ca}^{2+}$  aumentó significativamente antes del tiempo de ruptura para cada metal, luego disminuyó y se mantuvo constante cuando la columna comenzó a saturarse. En este punto, la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  fue de a  $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  para Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III), respectivamente. Esto indica que el calcio presente sobre la superficie de la pared celular del alga debido al pretratamiento es desplazado por los iones metálicos durante el proceso de biosorción y que dependiendo del metal este es liberado por el adsorbente en mayor o menor medida. Respecto del comportamiento del pH durante la operación de las columnas, puede observarse que, a pesar de que las soluciones ingresaban con un pH inicial determinado (Zn(II), Ni(II) y Cr(III) a pH=4 y Cd(II) a pH=3) al principio del proceso el pH del efluente de la columna estaba entre 6-7 y disminuía durante la adsorción del metal, llegando al final del proceso a un valor cercano al inicial. Este descenso de pH también fue informado por Calero y col., (2009) en el proceso de adsorción de Cr(III) sobre el carozo de aceituna. Esta variación del pH a lo largo del tiempo puede deberse a una posible retención de protones por la biomasa con el consiguiente aumento de pH del medio. En la medida en que la columna se satura, disminuye la capacidad de retención y el pH alcanza su valor inicial. Este cambio de pH influye no solamente en la disponibilidad de los sitios activos de la biomasa sino en la química de los metales pesados en solución. Al aumentar el pH de un valor ácido a neutro, muchos de los metales pesados pueden sufrir el fenómeno de hidrólisis y la afinidad de los grupos funcionales por estas especies pueden variar.

Figura 30. Curvas de ruptura, comportamiento del  $\text{Ca}^{2+}$  y pH, durante el proceso de biosorción de  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  y  $\text{Cr(II)}$  en columnas de lecho fijo rellenas con *M. pyrifera* (A, C, E, G) y *U. pinnatifida* (B, D, F, H).

### IV.6.2- Sistemas bicomponentes de Zn(II)-Cd(II), Zn(II)-Ni(II) y Cd(II)-Ni(II)

En este apartado de la tesis se estudia la adsorción de dos metales en forma simultánea en columnas empaquetadas con *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*. Al la saturación de la columna se estudia la capacidad de adsorción de cada uno de los metales del sistema bicomponentes y sus curvas de ruptura fueron modeladas. La discusión de los datos ayuda la comprensión del efecto competitivo entre los dos metales y a evaluar la selectividad de cada uno de los biosorbentes por los metales pesados estudiados en sistemas binarios. La Figura 31 representa las curvas de ruptura de cada uno de los metales que integran cada uno de los sistemas mixtos estudiados y el comportamiento del calcio liberado junto con la variación del pH durante el proceso de biosorción en columnas. Se puede observar en las mismas que cuando el Cd(II) se encuentra acompañado por otro metal como Zn(II) o Ni(II), el tiempo de ruptura del cadmio es mayor y no llega a la saturación, mientras que el otro metal presente alcanzan la saturación mucho más rápidamente. Por otra parte, las curvas de ruptura de Zn(II) y de Ni(II) en el sistema mixto Zn(II)-Ni(II) son muy similares para ambos biosorbentes. Con respecto al comportamiento de calcio, la concentración de calcio es mayor antes de que las curvas de cada metal lleguen a la saturación, luego de alcanzada la saturación la cantidad de calcio liberado disminuye abruptamente. El pH también tuvo el mismo comportamiento que el determinado en los sistemas monocomponentes en columnas al inicio del funcionamiento de las columnas el pH aumenta luego tiende a disminuir hasta que alcanza el valor de pH inicial que tenía la solución bimetalica antes de entrar a la columna. En la Tabla 20 se presentan los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos de las curvas de ruptura a los modelos de Thomas, Yoon- Nelson y Dosis Respuesta. Con respecto al ajuste, cabe destacar que en el caso de Cd(II) sus datos de ruptura no pudieron ajustarse a Yoon-Nelson debido a que no se alcanzó la saturación de este metal mientras era adsorbido en forma simultánea con Zn(II) y Ni(II). El ajuste obtenido fue de  $R^2 > 0,90$  para la mayoría de los modelos empleados, aunque en algunos este coeficiente fue menor a 0,90 tales es el caso de Zn(II)- Ni(II) tanto para *U. pinnatifida* como *M. pyrifera*.

En síntesis, tanto los valores de  $t_r$  y  $t_s$  y los  $q_0$  calculados con los modelos como los experimentales, demuestran que ambos biomateriales tienen mayor preferencia por Cd(II), por eso retienen más o adsorben más este metal en presencia de otro ión competidor. También se puede concluir que la cantidad adsorbida de Zn(II) y Ni(II),



cuando ambos metales se encuentran juntos, son muy parecidas si comparamos los valores de  $q_0$  calculados con los mismos modelos.

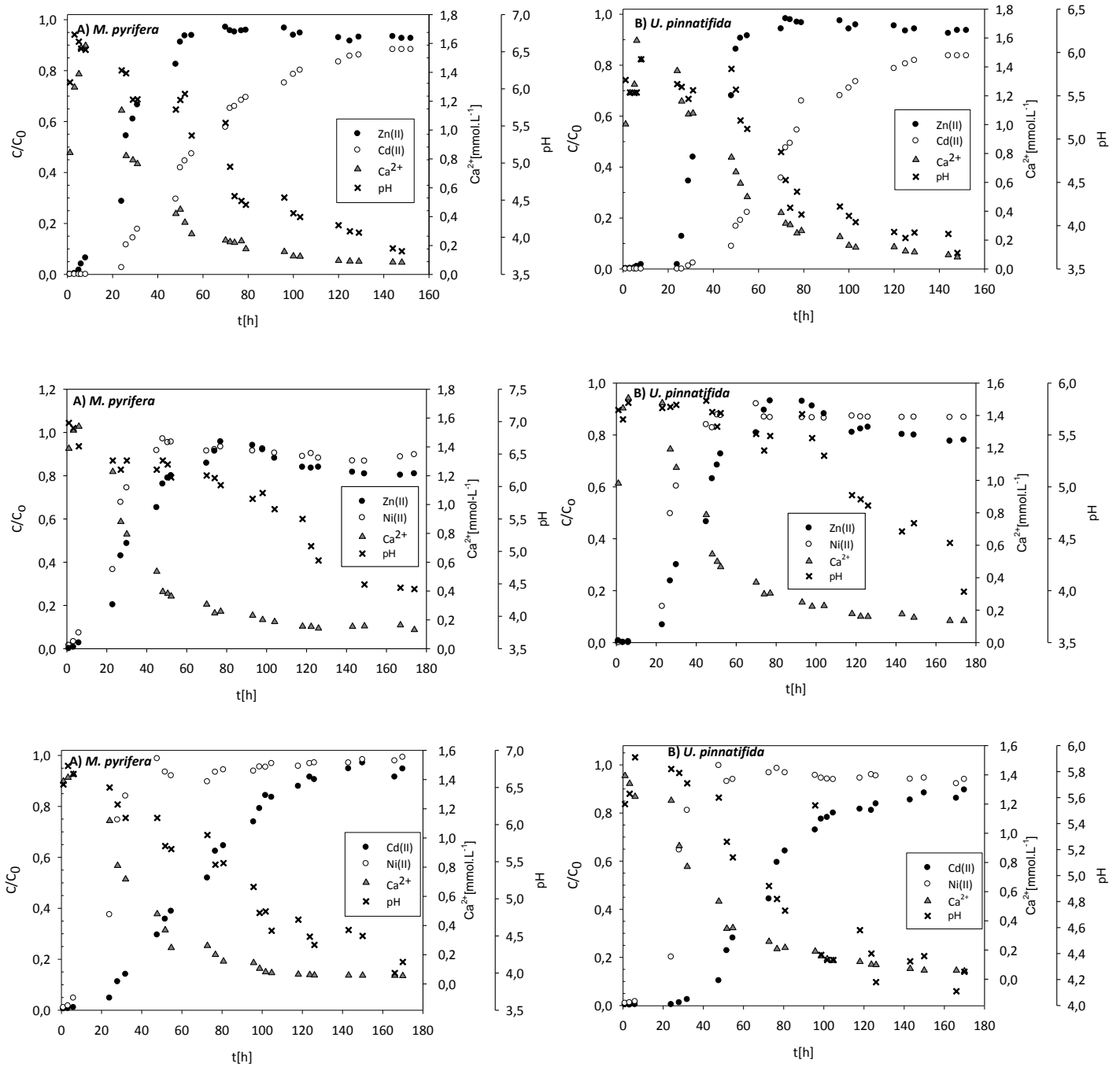


Figura 31 . Curvas de ruptura para distintos sistemas bicomponentes y comportamiento de la concentración de  $Ca^{2+}$  y pH durante la adsorción simultánea de dos metales pesados en los sistemas Zn(II)-Cd(II), Zn(II)-Ni(II) y Cd(II)-Ni(II).

Tabla 20. Parámetros de la Curva de Ruptura y de los modelos de Thomas, Yoon- Nelson y Dosis Respuesta para la adsorción simultánea de Zn(II)-Cd(II), Cd(II)-Ni(II) y Zn(II)-Cd(II) en columnas de lecho fijo empleado *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*

		<i>M. pyrifera</i>						<i>U. pinnatifida</i>					
		Zn(II)-Cd(II)		Zn(II)-Ni(II)		Cd(II)-Ni(II)		Zn(II)-Cd(II)		Zn(II)-Ni(II)		Cd(II)-Ni(II)	
<b>Parámetros</b>		Zn(II)	Cd(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cd(II)	Ni(II)
<b>Curvas de ruptura</b>	Q [mL h <sup>-1</sup> ]	120	120	120	120	120	120	100	100	100	100	100	100
	tr [h]	7	23	7,5	7	23	4,5	24	34	22	22	36	9,5
	t <sub>90%</sub> [h]	49	143	80	45	120	36	50	n.d	45	45	149	40
	Vr [mL]	0,84	2,76	0,9	0,84	2,76	0,54	2,88	4,08	2,64	2,64	4,32	1,14
	q [mg g <sup>-1</sup> ]	30,42	83,31	36,54	41,12	77,42	29,89	40,84	103,31	52,17	33,28	101,60	38,24
	MTZ [cm]	7,14	7,16	7,09	7,15	7,19	7,12	7,48	7,22	7,24	7,48	7,24	7,23
	masa total[mg]	281,12	905,01	370,56	262,76	686	211,63	289,02	961,97	423,46	261,98	914,56	240,04
	% ads.	56,39	47,95	50,11	81,54	58,80	73,59	73,62	55,95	64,19	66,38	57,88	83,00
<b>Thomas</b>	K <sub>Th</sub> [L.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ]	-2,7x10 <sup>-3</sup>	-7,5x10 <sup>-4</sup>	-1,8x10 <sup>-3</sup>	-3,5x10 <sup>-3</sup>	-9,4x10 <sup>-4</sup>	-6,3x10 <sup>-3</sup>	-2,6x10 <sup>-3</sup>	-7,8x10 <sup>-4</sup>	-1,8x10 <sup>-3</sup>	-2,0x10 <sup>-3</sup>	-9,5x10 <sup>-4</sup>	-7,6x10 <sup>-3</sup>
	q <sub>0</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ]	29,90	77,18	30,75	27,41	75,07	28,57	75,15	98,66	39,4	33,94	86,67	31,07
	R <sup>2</sup>	0,98	0,97	0,82	0,95	0,99	0,98	0,97	0,96	0,77	0,72	0,97	0,98
	t <sub>r</sub> [h]	0,416	-0,585	-5,96	0,527	-0,575	0,578	1,47	1,02	2,69	0,028	1,43	2,02
	t <sub>s</sub> [h]	0,458	0,114	267	0,374	1,13	0,251	59,7	95	2,71	65,5	86,6	43,5
	MTZ [cm]	6,98	8,41	6,98	8,41	6,49	9,31	7,02	7,01	7,01	7,0	7,02	7,05
<b>Yoon Nelson</b>	K <sub>YN</sub> [h <sup>-1</sup> ]	0,1238		0,127		0,045	0,3109	0,127		0,038	0,11	0,048	0,38
	τ <sub>calc</sub> [h]	27,17		37,10		68,64	25,31	37,10		43,5	30,3	77,91	27,13
	R <sup>2</sup>	0,98	No ajusta	0,95	No ajusta	0,99	0,98	0,96	No ajusta	0,98	0,82	0,96	0,99
<b>Dosis Respuesta</b>	a	3,19	2,50	1,58	2,206	3,03	8,73	4,17	3,32	1,90	1,94	3,42	1,06
	b	0,037	0,016	0,033	0,047	0,0156	0,039	0,0283	0,013	0,0243	0,035	0,013	0,037
	q <sub>0</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ]	28,4	70,6	26,9	23,8	70,2	28,5	39	91,8	37,2	31,2	86,5	31
	R <sup>2</sup>	0,98	0,99	0,88	0,92	0,99	0,98	0,98	0,98	0,87	0,90	0,98	0,98

### IV.7- Desorción

#### IV.7.1- Desorción en lote

Los estudios de desorción en lote son importantes para el diseño de un proceso de biosorción, ya que pueden permitir el reciclaje tanto del adsorbente como del adsorbato, contribuyendo a minimizar los volúmenes de desechos generados y a reducir los costos del proceso. En este procedimiento están implicados varios mecanismos (Huang y col., 1998; Kapoor y col., 1999; Gardea-Torresdey y col., 2004):

- 1) Precipitación del metal adsorbido por la formación de compuestos insolubles con el agente desorbente como  $H_2S$ .
- 2) Complejación del metal adsorbido por reacción con eluyentes que tienen un par de electrones disponibles para compartir con los iones metálicos. Eluyentes tales como:  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$  y EDTA siguen este tipo de mecanismo
- 3) Intercambio iónico entre cationes unidos al agente desorbente y el metal adsorbido a la biomasa. Los desorbentes más comunes que integran esta categoría son:  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  y  $NaOH$ .

El agente desorbente debe reunir ciertas condiciones básicas: 1) tener una alta eficiencia de elución; 2) no dañar la pared celular de la biomasa para que la misma pueda ser reutilizada en más de un ciclo de adsorción-desorción; 3) producir una baja contaminación; 4) ser de bajo costo (Davis y col., 2000; Gardea-Torresdey y col., 2004; Chojnacka y col., 2005; Mehta y Gaur, 2005).

Existe una gran lista de agentes desorbentes que pueden ser utilizados pero los ácidos, orgánicos o inorgánicos tienen la más alta capacidad de desorción (Huang y col., 1998; Davis y col., 2000). Con el objetivo de identificar el eluyente adecuado y la concentración conveniente del mismo, no solamente en términos del porcentaje desorbido sino de la conservación de la biomasa para su reutilización es que se realizaron estudios de desorción en lote, para lo cual se eligió, de entre todos los sistemas estudiados *M. pyrifera* cargada con  $Zn(II)$  y  $Cd(II)$  recuperada de los sistemas monocomponentes.

La desorción de  $Zn(II)$  y de  $Cd(II)$  fue casi completa (entre un 99 a un 100%) cuando el biosorbente fue tratado durante 3 hs con  $HNO_3$  (0,1M) y EDTA (0,1M) (Figura 32),

mientras que cuando fue tratado con  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0,1 M) el porcentaje de desorción obtenido fue de: 97% y 72% para Zn(II) y Cd(II), respectivamente.

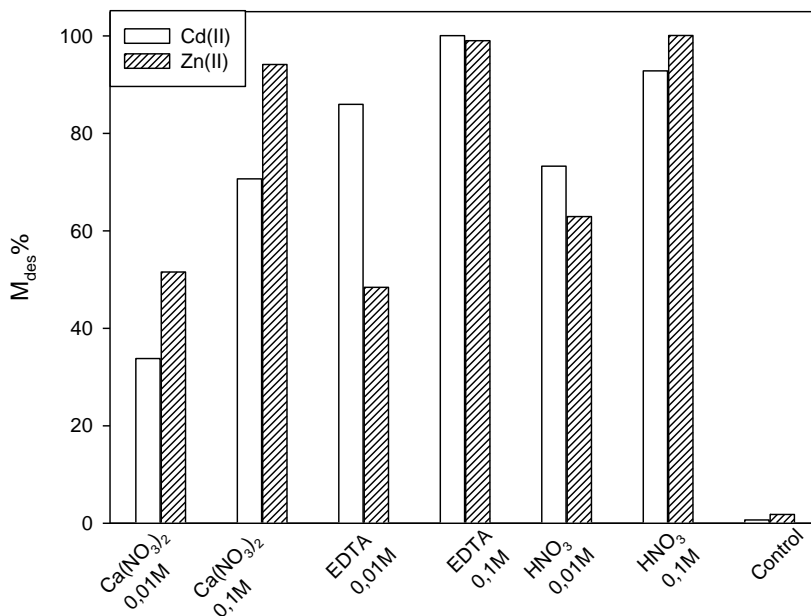


Figura 32. Porcentajes de desorción de Zn(II) y Cd(II) empleando diferentes eluyentes.

Las micrografías ESEM (Figura 33A), muestran que la biomasa no sufrió daño cuando estuvo en contacto con  $\text{HNO}_3$ . Sin embargo, el tratamiento con EDTA deterioró la estructura de la pared celular del alga, como puede ser observado en la Figura 33 B. Además, en este caso los espectros EDAX confirmaron la ausencia de los picos de carbono, lo que confirma el deterioro sufrido por el biosorbente.

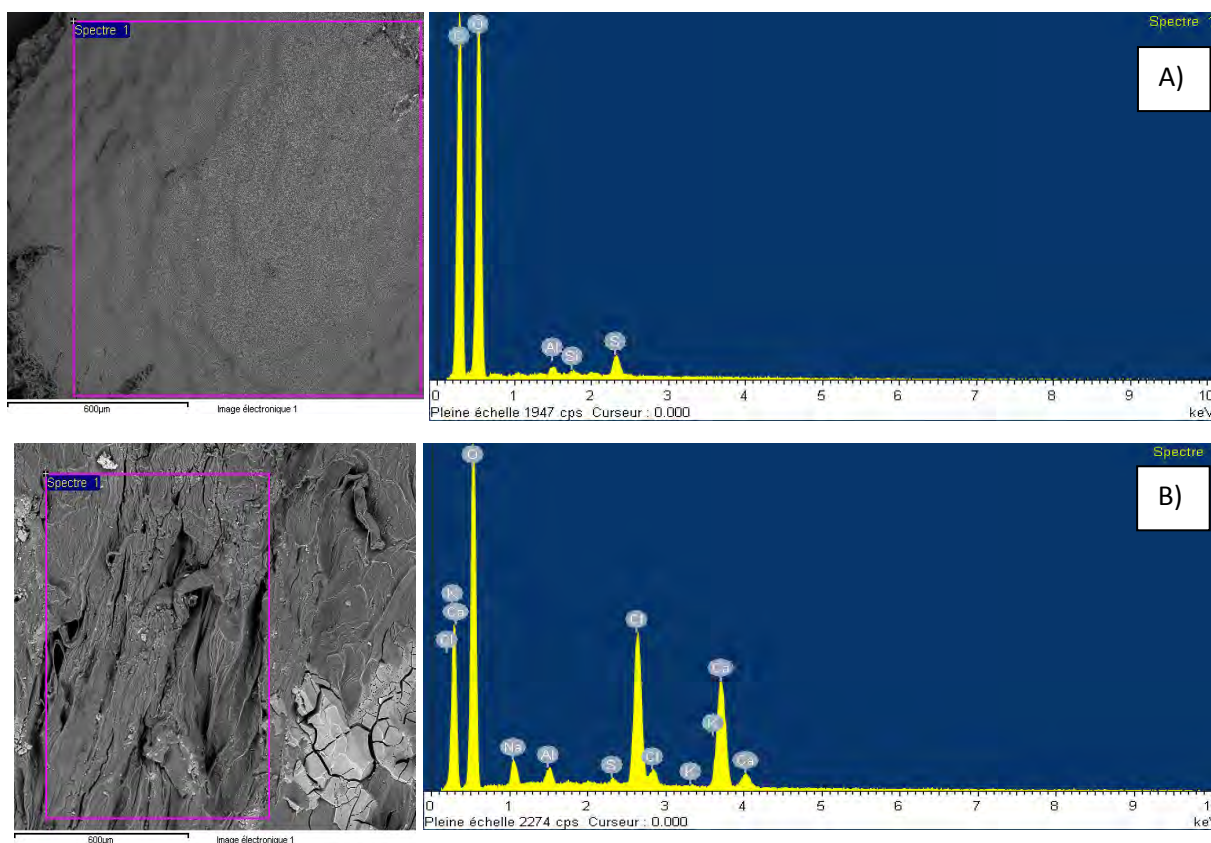


Figura 33. Micrografías de ESEM-EDAX de la biomasa de *M. pyrifera*: A) muestra de la biomasa después de la desorción de Zn(II) con  $\text{HNO}_3$  0,1M; B) muestra de la biomasa después de la desorción de Cd(II) con EDTA 0,1M

Estos resultados fueron cotejados con bibliografía que hacen referencia a este tema. Mata y col., (2009) estudiaron la desorción en lote de Cd(II), Pb(II) y Cu(II) ligados a geles de pulpa de celulosa, para lo cual emplearon como eluyentes distintos ácidos minerales (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y  $\text{HNO}_3$ ) todos en concentración 0,1M. Entre estos, el  $\text{HNO}_3$  0,1M fue el mejor eluyente, ya que requirió menor tiempo para lograr el 100% de elución de los tres metales. Sekhar y col. (2004), coincidieron que este mismo eluyente, a la misma concentración fue el mejor para recuperar el plomo adsorbido a biomasa inmovilizada de una planta. De todas formas, otros investigadores obtuvieron diferentes resultados. Por ejemplo, para Lau y col. (2003) el mejor eluyente para la recuperación de Cu(II) adsorbido a un alga marrón fue el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mientras que Gupta y col. (2006) obtuvieron buenos resultados de recuperación de Cu(II) de *Spirogyra* (alga verde) cuando la trataron con HCl 0,1M. Para Chen y Yang (2005) el mejor desorbente para recuperar Cd(II), Pb(II) y Cu(II) ligados a *Sargassum* sp. fue HCl 0,2 mM. Contrariamente a estos dos últimos investigadores, Lezcano y col. (2011) determinaron

que el mejor eluyente para la recuperación de Cd(II), Pb(II) y Cu(II) ligados a biomasa eutrofizada fue el NaHCO<sub>3</sub> y no HCl por que al ser un ácido fuerte produjo deterioros a la biomasa ocasionando un pérdida de la capacidad de adsorción de la misma, mientras que el uso de NaHCO<sub>3</sub> conservó la capacidad de adsorción del biosorbente. Como puede verse, las variables que afectan la selección del eluyente apropiado para la recuperación del metal dependerán, del tipo de biomasa, del metal usado, y de la concentración del eluyente.

### IV.7.2- Desorción en columnas: sistemas mono y bicomponentes

Al igual que en caso del proceso de adsorción, las experiencias en lote permiten determinar condiciones de optimas de operación y parámetros básicos del proceso. Sin embargo la aplicación práctica requiere sistemas continuos. Es por ello que, una vez elegido el eluyente más apropiado en sistemas en lote, se realizaron estudios de desorción en columna.

Las columnas de desorción fueron empaquetadas con la biomasa recuperada de las columnas de adsorción mono y bicomponentes. Teniendo en cuenta los resultados de desorción en lote (Sección IV.7.1) se hizo pasar HNO<sub>3</sub> 0,1 M por las columnas de desorción. El caudal empleado fue el mismo empleado en los ensayos de adsorción (120 mL.h<sup>-1</sup>).

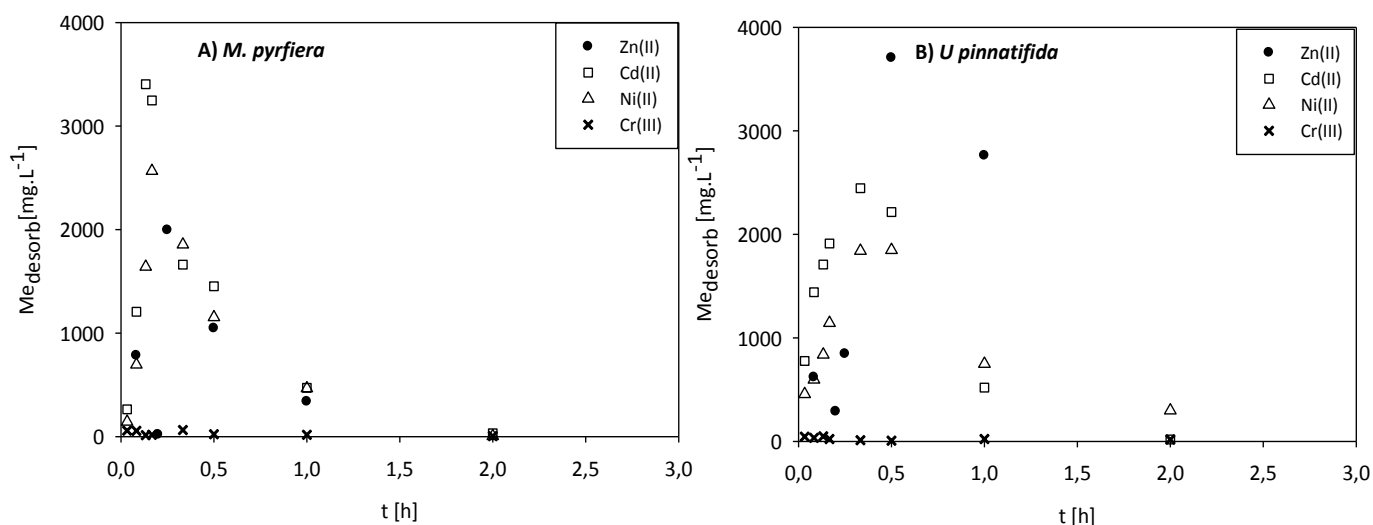


Figura 34. Columnas de desorción monocomponente de Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III)

La Figura 34 representa la concentración de metal desorbido de las biomásas que provenían de las columnas monocomponentes en función del tiempo. En todos los casos se observa que en menos de una hora de operación de la columna se obtiene la máxima capacidad desorbida. El orden de elusión de los metales fue el siguiente: Cd>Ni>Zn>Cr y Ni>Cd>Zn>Cr para *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*, respectivamente. La Tabla 21 presenta los porcentajes de desorción para cada metal. Pudo recuperarse más metal de las columnas de *U. pinnatifida* que de las columnas con *M. pyrifera*, lo que está de acuerdo con los mayores coeficientes de afinidad (*b*) encontrados en este caso para todos los metales eluidos.

Tabla 21. Porcentaje de desorción de Zn(II), Cd(II), Ni(II) y Cr(III) empleando columnas de cargadas con *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* recuperadas de columnas monocomponentes

	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Cr(III)
<i>M. pyrifera</i>	33,5	69,5	64,5	2,7
<i>U. pinnatifida</i>	64,1	82,7	87,0	24,8

Eluyente: HNO<sub>3</sub> 0,1 M; Q= 120 mL h<sup>-1</sup>

La Figura 35 representa el comportamiento de Ca<sup>2+</sup> durante el proceso de desorción. Se pudo determinar la presencia de Ca<sup>2+</sup> en el efluente de la columna a tiempos mayores que los del metal de interés. Por otra parte, la cantidad de calcio liberado al medio ácido fue mayor en la desorción de Ni(II) en ambas columnas, mientras que durante la desorción de Cr(III) se liberó muy baja cantidad de Ca<sup>2+</sup>.

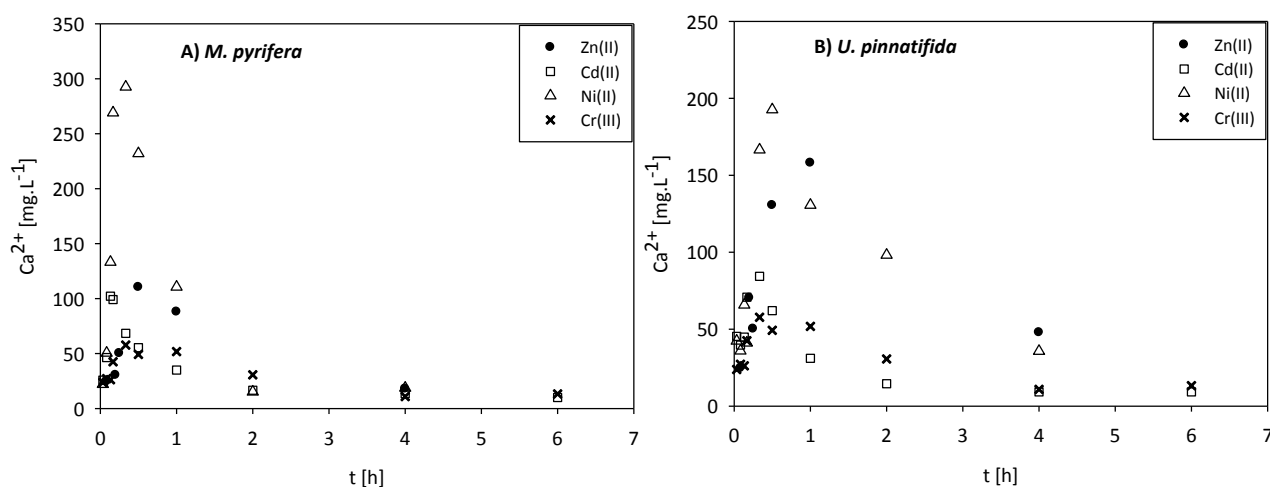


Figura N° 35. Concentración de Ca<sup>2+</sup> liberado durante el proceso de desorción en columnas.

La Figura 36 representa los resultados obtenidos de las columnas de desorción bicomponentes Zn-Cd, Zn-Ni y Cd-Ni. El Cd(II) resultó ser la especie más retenida por el biosorbente, por lo cual la recuperación por separado de este ión en los sistemas bicomponentes parece factible sobre todo en las columnas de desorción con *U. pinnatifida*. Sin embargo, la separación obtenida no es completa. Esta situación podría mejorarse ajustando el caudal del eluyente. El comportamiento de desorción de Zn-Ni fue muy similar en cuanto al tiempo requerido y a la cantidad desorbida, resultando improbable la recuperación por separado de estos metales al menos con el eluyente empleado al caudal elegido (Figura 36 C y D). La Tabla 22 presenta los porcentajes de desorción de cada metal que integra el sistema bicomponente estudiado. En la misma se destacan los siguientes resultados: en el sistema Zn-Cd para *U. pinnatifida*, hubo una diferencia importante en cuanto a la cantidad desorbida de Zn(II) (54,4%) con respecto a Cd(II) (70,2%). Lo mismo ocurrió para el sistema Cd-Ni para *M. pyrifera*, en el cual el porcentaje de desorción de cada uno de estos metales fue muy diferente: 59,8% y 37,8% para Cd(II) y Ni(II), respectivamente. Estos resultados sugieren la posibilidad de la recuperación por separado de cada uno de estos metales que integran el sistema bimetálico Zn-Cd (*U. pinnatifida*) y Cd-Ni (*M. pyrifera*).



## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

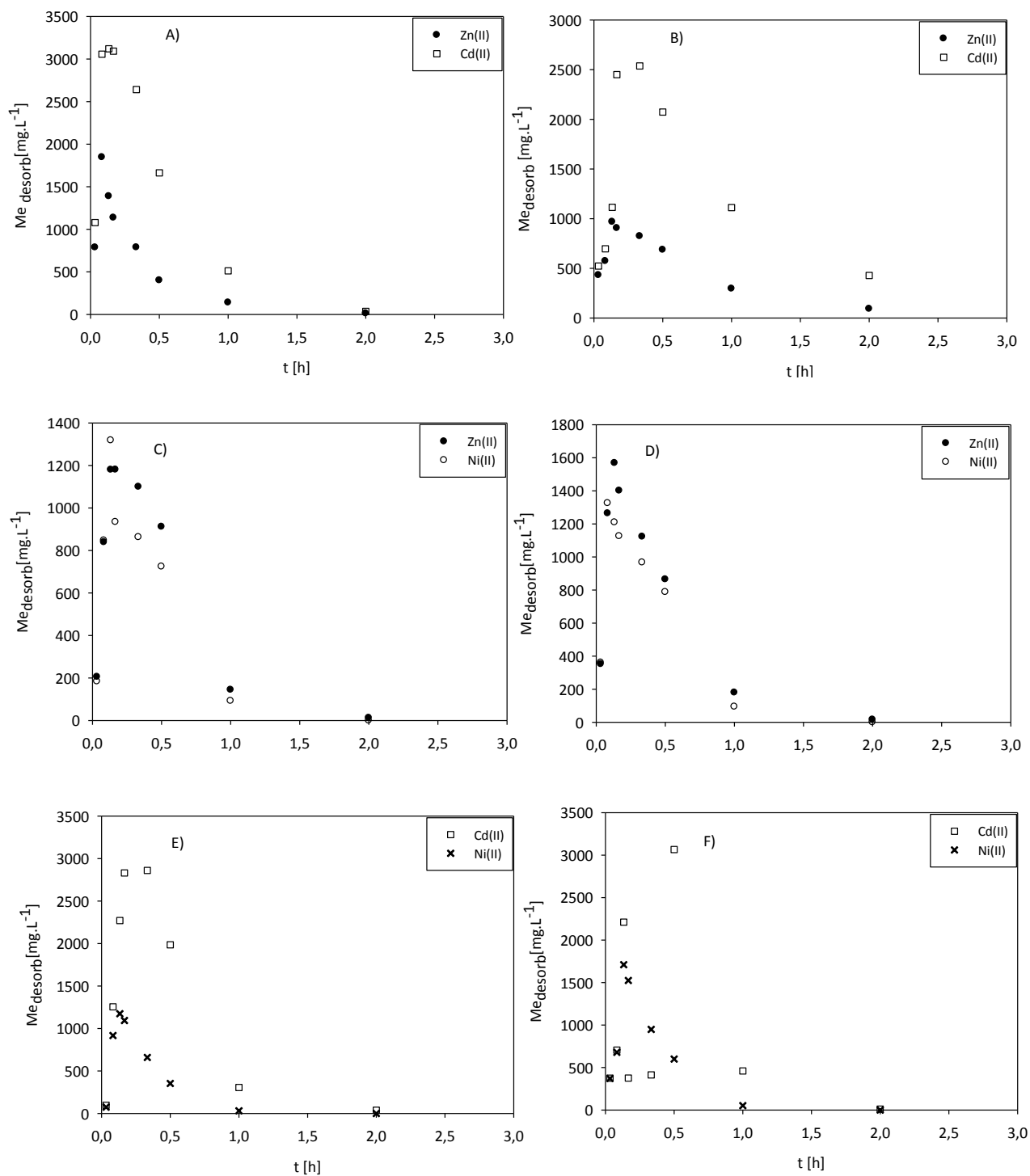


Figura 36. Concentración de metal en el efluente de la columna de desorción en los sistemas bimetálicos. Gráficos A, C y E: biosorbente: *M. pyriferá*; Gráficos B, D y F: biosorbente *U. pinnatifida*. Eluyente: HNO<sub>3</sub> 0,1 M; Q= 120 mL h<sup>-1</sup>

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

Tabla 22. Porcentaje de desorción empleando columnas de desorción a partir de las biomásas de *M. pyrifera* y *U. pinnatifida* cargadas con dos metales pesados diferentes.

	Zn(II)-Cd(II)	Zn(II)-Ni(II)	Cd(II)-Ni(II)
<i>M. pyrifera</i>	56,6-68,2	62,1-40,7	59,8-37,8
<i>U. pinnatifida</i>	54,4-70,2	46,5-57,2	37,8-40,9

Eluyente: HNO<sub>3</sub> 0,1 M; Q= 120 mL h<sup>-1</sup>

Para evaluar la posibilidad de reutilizar el biosorbente en varios ciclos sucesivos de adsorción- desorción se realizaron ensayos con ambos biosorbentes cargados con Zn(II). La Figura 37 representa los ciclos de adsorción y desorción de Zn(II) para ambos biosorbentes. Se puede observar que existen diferencias entre el primer ciclo de adsorción y los siguientes debido a que las biomásas fueron recuperadas del primer ciclo de adsorción en columnas y sometidas a una etapa de desorción. La Figura 37 A muestra las curvas de ruptura correspondiente a cada ciclo de adsorción. Se puede observar que los biosorbentes pierden capacidad de adsorción luego del primer ciclo de desorción. Las curvas de ruptura del segundo y tercer ciclo de adsorción son muy similares para ambos biomateriales, es decir que la biomasa sometida a un segundo ciclo de desorción no sufre una pérdida de la capacidad de retención significativa entre los dos últimos ciclos, pero sí existió esta pérdida respecto al primer ciclo.

## Remoción de metales pesados empleando algas marinas

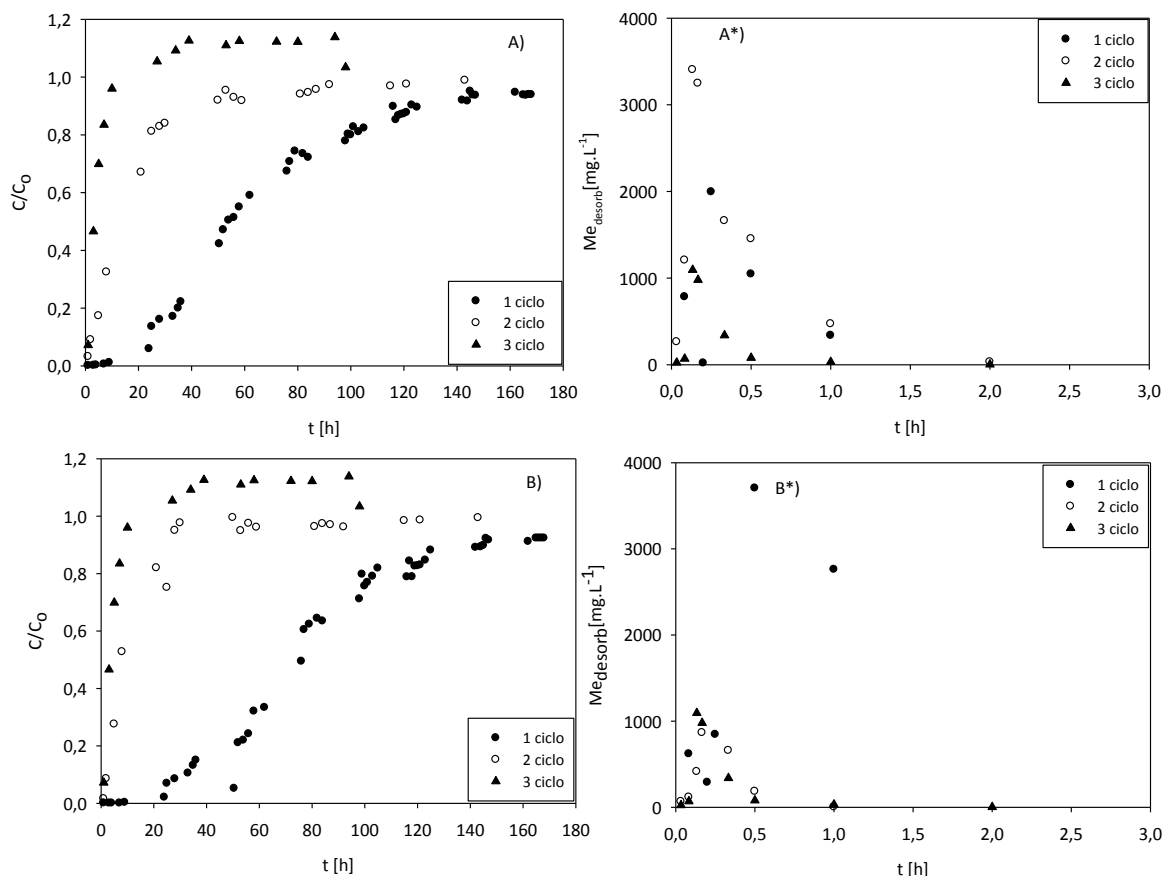


Figura 37 . Ciclos de adsorción- desorción de Zn(II): A) y B) columnas de adsorción; A\*) y B\*) columnas de desorción con *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*, respectivamente

En la Tabla 23 se encuentran los porcentajes de adsorción y desorción correspondiente a cada ciclo de adsorción-desorción para ambos biosorbentes. El bajo porcentaje de adsorción del metal pesado en el segundo y tercer ciclo de adsorción, estuvo también acompañado por un bajo porcentaje de desorción en el segundo y tercer ciclo de desorción.

Tabla 23. Porcentajes de adsorción y desorción de Zn(II) en tres ciclos sucesivos de adsorción-desorción en columnas.

	<i>M. pyrifera</i>			<i>U. pinnatifida</i>		
	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo
Adsorción	44,9	39,9	39,1	33,5	25,6	18,0
Desorción	33,5	25,7	18,0	64,1	36,1	10,6

Eluyente: HNO<sub>3</sub> 0,1 M; Q= 120 mL h<sup>-1</sup>

El comportamiento del pH en el segundo y tercer ciclo de adsorción se mantuvo constante entre 3,0 y 4,0 durante todo el proceso de adsorción. Lo cual pudo deberse a la pérdida de  $H^+$  desde la pared celular, que probablemente se intercambiaron con los metales pesados. La concentración de  $Ca^{2+}$  pudo medirse hasta el segundo ciclo de adsorción-desorción, luego no pudo ser detectado. Las figuras 38 y 39 muestran los resultados de la aplicación de la técnica ESEM-EDAX a los biosorbentes recuperados después del tercer ciclo adsorción desorción. Mediante análisis EDAX realizado a la biomasa después del tercer ciclo de desorción se comprobó la ausencia de calcio en la biomasa. Las micrografías ESEM permitieron analizar el estado de conservación de la pared celular de la biomasa, después del segundo ciclo de adsorción- desorción, observándose cierto deterioro de la biomasa, que puede ser traducido en una disminución de la porosidad por la lixiviación de compuestos orgánicos como alginato, lo cual justifica la pérdida de la capacidad de adsorción de los biomateriales entre ciclo y ciclo de adsorción-desorción. Estos resultados sugieren la necesidad de realizar un paso adicional, que es la regeneración del biosorbente entre cada ciclo. Esto podría lograrse haciendo pasar a través de la columna, entre el ciclo de adsorción y el de desorción, la solución de  $CaCl_2$  empleada para el pretratamiento con el fin de estabilizar el material biosorbente, incrementar o mantener la capacidad de adsorción y conservar su porosidad.

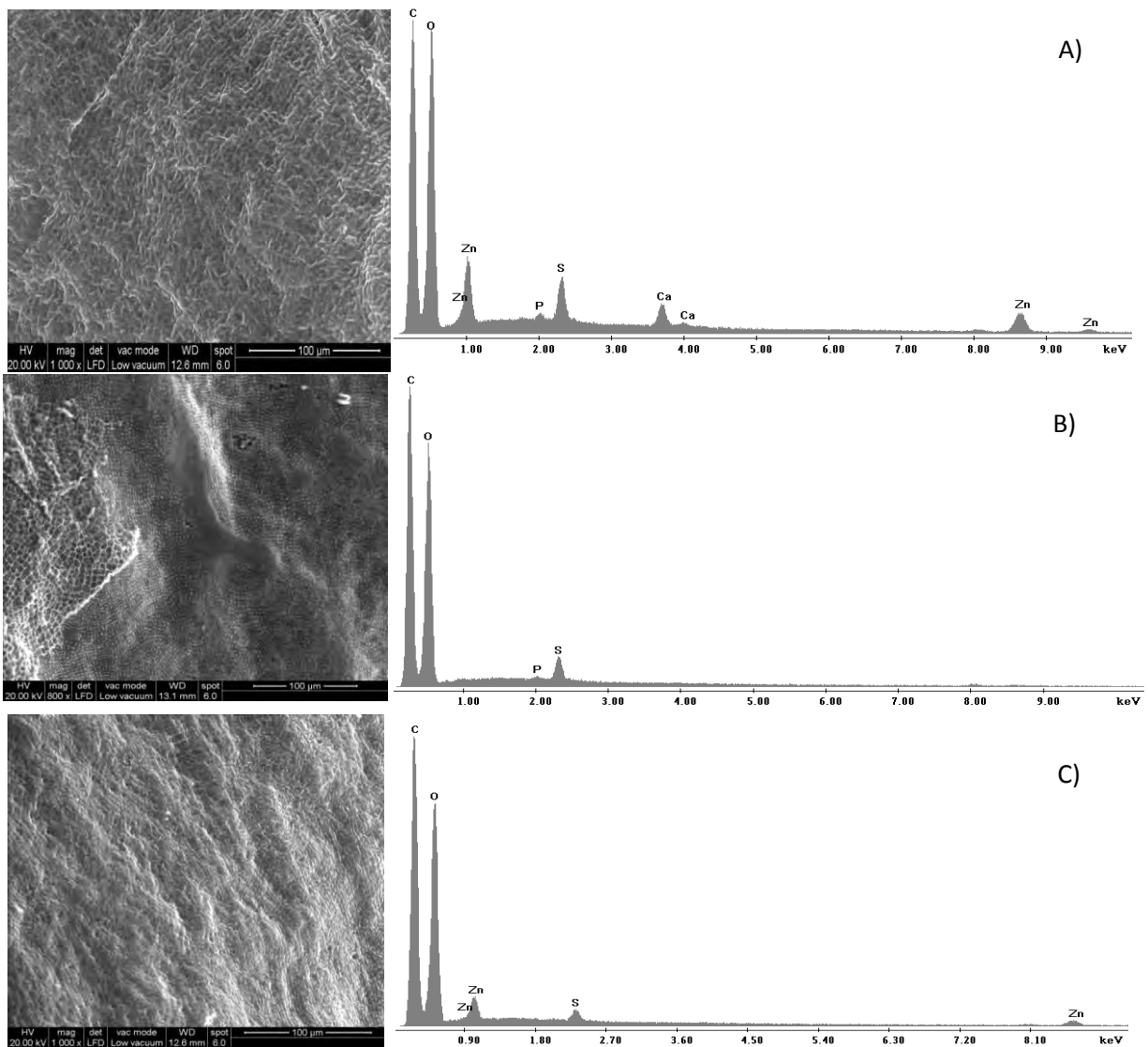


Figura 38. Análisis ESEM EDAX sobre el material de relleno de *M. pyrifera* de las columnas después de cada ciclo de adsorción y desorción de Zn(II). A) ciclo de adsorción; B) 1 ciclo de desorción; C) 2 ciclo de adsorción

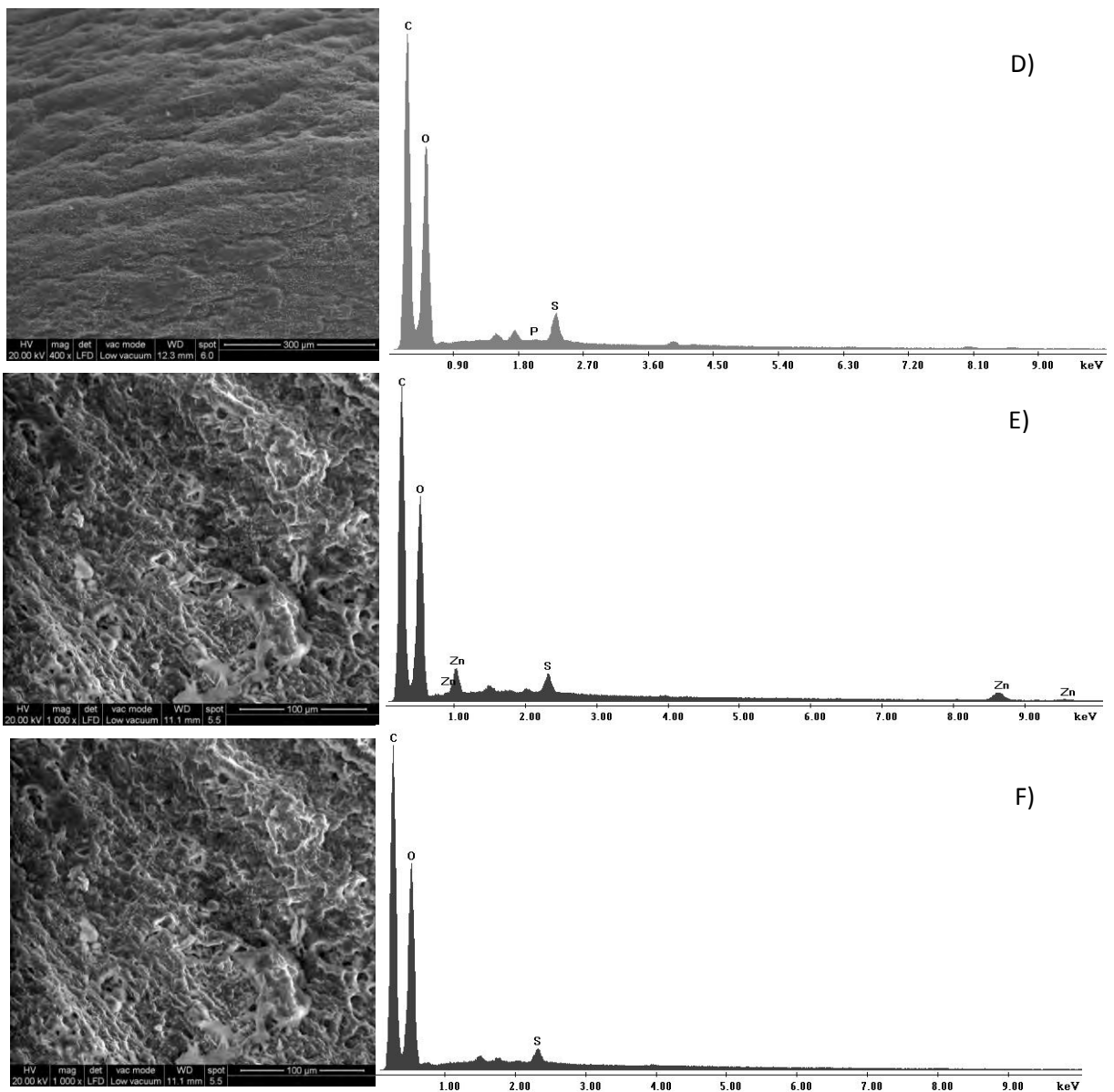


Figura 38. (Continuación) Análisis ESEM EDAX sobre el material de relleno de *M. pyrifera* de las columnas después de cada ciclo de adsorción y desorción de Zn(II). D) 2 ciclo de desorción; E) 3 ciclo de adsorción; F) 3 ciclo de desorción

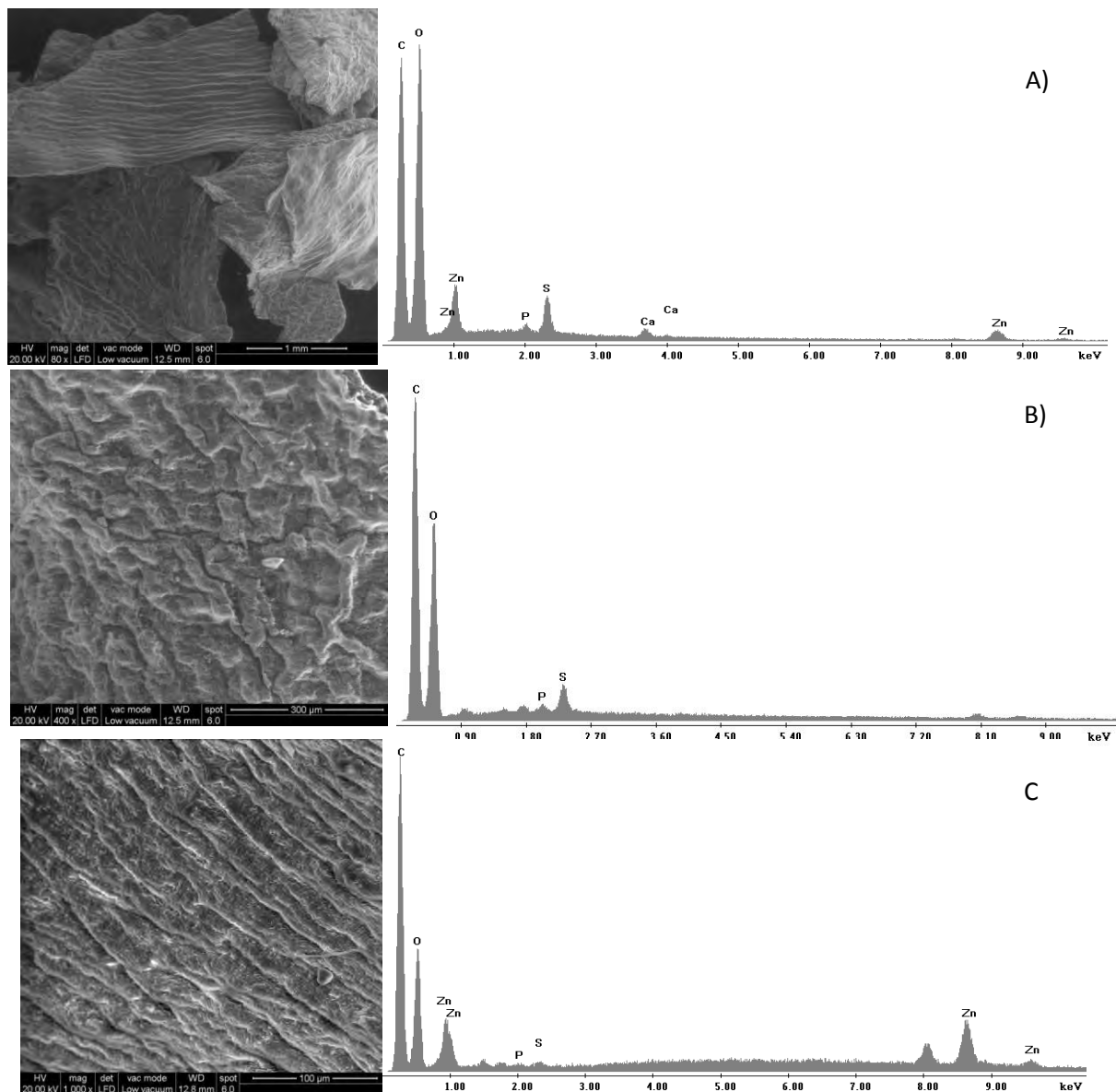


Figura 39. Análisis ESEM EDAX sobre el material de relleno de *U. pinnatifida* de las columnas después de cada ciclo de adsorción y desorción de Zn(II). A) ciclo de adsorción; B) 1 ciclo de desorción; C) 2 ciclo de adsorción.

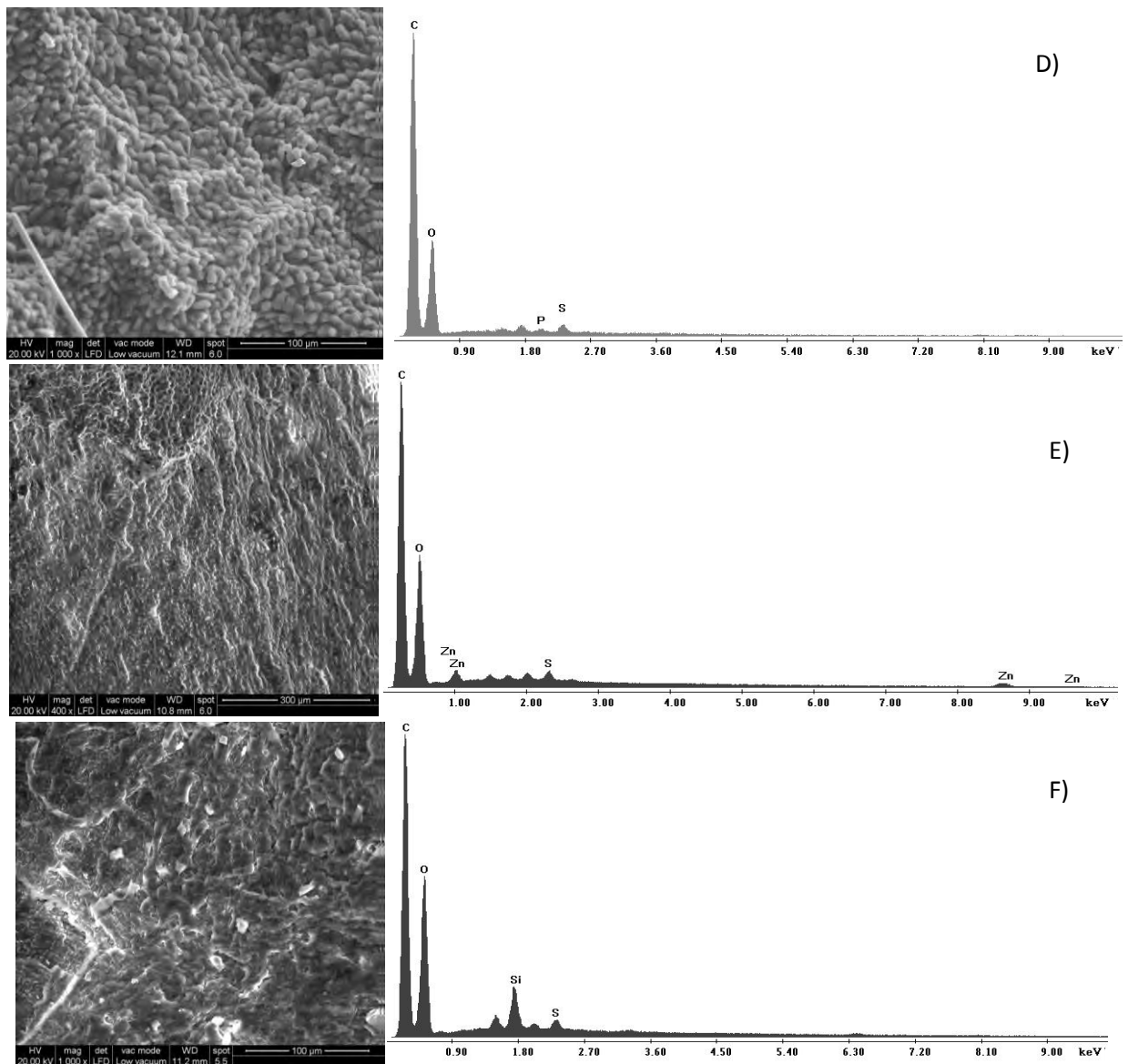


Figura 39 (Continuación). Análisis ESEM EDAX sobre el material de relleno de *U. pinnatifida* de las columnas después de cada ciclo de adsorción y desorción de Zn(II). D) 2 ciclo de desorción; E) 3 ciclo de adsorción; F) 3 ciclo de desorción.



## V- CONCLUSIONES

- ✓ A pesar de que ambas especies de algas pertenecen la misma familia, presentaron diferencias en cuanto a sus características físicas (estructura, morfología, porosidad) y químicas (contenido de alginato, proteínas, grupos funcionales, CIC), que influyen en sus propiedades como biosorbente.
- ✓ Es necesario la aplicación de un pretratamiento adecuado para la estabilización de la biomasa, como paso previo a su empleo en un ensayo de biosorción. En este caso, el tratamiento con  $\text{CaCl}_2$  0,2M otorgó rigidez a la biomasa, redujo el efecto de hinchazón y evitó la pérdida de alginato.
- ✓ Los tiempos necesarios para lograr el equilibrio de adsorción de los diferentes metales ensayados fueron iguales para ambos biosorbentes siendo el menor el encontrado para Ni(II) (1h), le siguieron Zn(II) (2 h), Cd(II) (2h), Cr(III) (6h) y finalmente Hg(II) (24 h).
- ✓ El pH influye en la especiación de los metales y en el grado de protonación de los sitios activos presentes en la pared celular del alga, afectando el proceso de biosorción.
- ✓ El modelo de Pseudo segundo orden fue el que mejor explicó los datos experimentales, lo que indica que en todos los casos, el paso determinante de la velocidad del proceso de adsorción fue una reacción química
- ✓ El modelo de Langmuir resultó apropiado para describir el equilibrio de adsorción de todos los metales ensayados empleando ambos biosorbentes. En base a este modelo, se obtuvieron los siguientes ordenes capacidades máximas: Cd(II)>Hg(II)>Cr(III)>Ni(II)>Zn(II) cuando el biosorbente empleado fue *M. pyrifera*. Mientras que cuando se utilizó *U. pinnatifida* el orden de  $q_m$  fue: Zn(II)>Cd(II)>Ni(II)>Hg(II)>Cr(III) y el siguiente orden de afinidad  $b$ : Hg(II)> Zn(II)>Cr(III) >Ni(II)>Cd(II) y Hg(II)> Cr(III) >Ni(II)>Cd(II)>Zn(II) para *M. pyrifera* y *U. pinnatifida*, respectivamente

- ✓ Las capacidades máximas y coeficientes de afinidad determinados para cada metal en los sistemas monocomponentes se modificaron en presencia de otro metal competidor en los sistemas bicomponentes, lo que sugiere que no se puede inferir el comportamiento de un biosorbente solamente considerando los resultados en sistemas monocomponentes en lote.
- ✓ La comparación de las curvas de ruptura obtenidas para los distintos metales ensayados en columnas rellenas con ambos biosorbentes permite determinar el siguiente orden de tr:  $Cd > Zn > Ni > Cr$ , donde se destaca la gran capacidad de retención de ambos biosorbentes por el cadmio
- ✓ Las capacidades máximas obtenidas en los ensayos en columnas fueron mucho mayores que las encontradas en los ensayos en lote, esto puede deberse al gran gradiente de concentración que se establece entre la solución y el adsorbente en la zona de transferencia.
- ✓ El modelo de Dosis-Respuesta fue que el mejor reprodujo las curvas de ruptura experimentales en todo el rango medido. A través de los parámetros encontrados con este modelo es posible obtener una expresión que reproduzca el comportamiento de las columnas en otras condiciones experimentales, sin necesidad de realizar otros experimentos
- ✓ En columnas de lecho fijo para dos componentes los biomateriales mostraron una alta retención de  $Cd(II)$  independientemente del otro ión metálico presente.
- ✓ Es necesario realizar un paso adicional de regeneración del biosorbente debido al deterioro de la pared celular de cada ciclo de desorción.
- ✓ Estos biomateriales podrían ser usados exitosamente en la adsorción y recuperación selectiva de los metales estudiados, ajustando adecuadamente los parámetros experimentales.

- ✓ *U. pinnatifida* tuvo mayor capacidad de adsorción que *M. pyrifera* y a su vez *M. pyrifera* tuvo mayor coeficiente de afinidad por los metales pesados estudiados.
- ✓ El empleo de estas dos especies de algas marinas como biosorbentes tiene externalidades positivas como la utilización de *M. pyrifera* que es un recurso natural abundante no valorado y subexplotado y el uso *U. pinnatifida* permitiría el control de su crecimiento poblacional.
- ✓ Se logró formular un protocolo de trabajo de biosorción que podría ser aplicado para evaluar otros tipos de biomateriales.

## VI- BIBLIOGRAFIA

- Acleto, C. 1986. Algas marinas del Perú de importancia económica. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Instituto del Mar del Perú (IMARPE). Serie de divulgación N°5, 107.
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, R., Ahmad, J. 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresource Technology*, 86, 147-149.
- Akhtar, N., Iqbal, J., Iqbal, M. 2004. Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiana*: characterization studies. *Journal of Hazardous Materials*, B 108, 85-94.
- Aksu, Z., Dönmez, G. 2006. Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters *Process Biochemistry*, 41, 860-868
- Al Rmalli, S. W., Dahmani, A. A., Abuein, M. M., Gleza, A. A. 2008. Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis* L.). *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 955-959.
- Al-Asheh, S., Duvnjak, Z. 1999. Sorption of heavy metals from synthetic metal using plant materials. *Water Quality Research Journal of Canada*, 33, 167-183.
- Al-Asheh, S., Lamarche, G., Duvnjak, Z. 1998. Investigation of copper sorption using plant materials. *Water Quality Research Journal Canada*, 33(1), 167-183.
- Alluri, H. K., Ronda, S. R., Settalluri, V. S., Singh, J. 2007. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African Journal of Biotechnology*, 25, 2924-2931.
- Areco, M. M., dos Santos Afonso, M. 2010. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81, 620-628.
- Arica, M.Y., Tuzun, I., Yalcin, E., Ince, O. 2005. Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Process Biochemistry*, 40, 2351-2358.
- Ariff, A. B., Mel, M., Hasan, M. A., Karim, M. I. A. 1999. The kinetics mechanisms of lead(II) biosorption by powdered *Rhizopus oligisporus*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 15, 291-298.

- Artola, A., Balaguer, M. D., Rigola, M. 1999. Competitive biosorption of copper, cadmium, nickel and zinc from metal ion mixture using anaerobically digested sludge. *Process Metallurgy*, 175-183.
- Arvizu-Higuera, D. L., Hernández-Carmona, G., Rodríguez-Montesinos, Y. E. 1995. Batch and continuous flow systems during the acid pre-extraction stage in the alginate extraction process. *Ciencias Marinas*, 1, 25-37.
- Arvizu-Higuera, D. L., Hernández-Carmona, G., Rodríguez-Montesinos, E. 1995. Sistemas de Carga y de Flujo Continuo durante la etapa de pre extracción de alginatos. *Ciencias Marinas*. Universidad Autónoma de Baja California Ensenada. México, 21, (001), 25-35
- Asma Saeed, M., Akhter, W., Iqbal, M. 2005. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 45, 25-31.
- Atkinson, B. W., Bux, F., Kasan, H. C. 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*, 24, 129-35.
- Bailey, S. E, Olin T J, Bricka, R M, Adrian, D. D. 1999. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(10), 2369-2479.
- Baillet, F., Magnin, J.-P., Cheruy, A., Ozil, P. 1998. Chromium precipitation by acidophilic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology Letters*, 20, 95-99.
- Baral, A., Engelken, R. D. 2002. Chromium- based regulation and greening metal finishing industries in the USA. *Environmental Sciences and Policy*, 5, 121-133.
- Barbarino, E., Lourenço S. O. 2005. An evaluation of methods for extraction and quantification of protein from marine macro and micro algae. *Journal of Applied Phycology*, 17, 447-460.
- Barka, N., Abdennouri, M., Boussaoud, A., EL Makhfouk, M. 2010. Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. *Desalination*, 258, 66-71.
- Basha, S., Murthy, Z.V. P. 2007. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Process Biochemistry*, 42, 1521-1529.

- Bayramoğlu, G., Arica, M. 2008. Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc(II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets. Chemical Engineering Journal, 143(1-3), 133-140.
- Benguella, B., Benaissa, H. 2002. Cadmium removal from aqueous solution by chitin: kinetic and equilibrium studies. Water Research, 36, 2463-2474.
- Boschi, C., Maldonado, H., Ly, M., Guibal, E. 2011. Cd(II) biosorption using *Lessonia* kelps. Journal of Colloid and Interface Sciences, 357, 487-496.
- Brinza, L., Dring, M., J., Gavrilescu, M. 2007. Marine micro- and macro-algal species as biosorbents for heavy metals. Environmental Engineering and Management Journal, 6, 237-51.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60, 309.
- Bueno, B. Y. M., Torem, M. L., Molina, F., de Mesquita, L. M. S. 2008. Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies. Minerals Engineering, 21, 65-75.
- Buffle, J., 1988. Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach. Ellis Horwood Ltd., Chichester, U.K.
- Bulgariu, D., Bulgariu L. 2011. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. Bioresource Technology, In press.
- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Martín-Lara, M. 2009. Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials, 171, 886-893.
- Carro, L., Barriada, J., L., Herrero, R., Sastre de Vicente M. E. 2011. Adsorptive behaviour of mercury on algal biomass: Competition with divalent cations on organic compounds. Journal of Hazardous Materials, 192, 184-291.
- Carvalho, R. P., Chong, K. H., Volesky, B. 1995. Evaluation of the Cd, Cu and Zn biosorption in two- metal systems using algal biosorbent. Biotechnology Progress, 11, 39-44.
- Casas, G., Piriz, M. 1996. Surveys of *Undaria pinnatifida* (Laminariales, Phaeophyta) in Golfo Nuevo, Argentina. Hydrobiologia, 326/327, 213-215
- Casas, G., Scrosati, R., Piriz, M. 2004. The invasive kelp *Undaria pinnatifida* (Phaeophyceae: Laminariales) reduces native seaweed diversity in Nuevo Gulf (Patagonia, Argentina). Biological Invasions, 6: 411-416.

- Chakravartya, P., Sen Sarmab, N., Sarmac, H.P. 2010. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution using heartwood powder of *Areca catechu*. Chemical Engineering Journal, 162, 949-955.
- Chen, J. P., Yang, L. 2005. Chemical modification of *Sargassum* sp. for prevention of organic leaching and enhancement of uptake during metal biosorption. Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 9931-9942.
- Chen, Z., Ma, W., Han, M. 2008. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models. Journal of Hazardous Materials, 155, 327-333.
- Choi, S. B., Yun, Y. S. 2006. Biosorption of cadmium by various types of dried sludge: An equilibrium study and investigation of mechanisms. Journal of Hazardous Materials, 138(2), 378-383.
- Chojnacka, K. 2010. Biosorption and bioaccumulation-the prospects for practical applications. Environmental International, 36, 299-307.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka, H. 2005. Biosorption of  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and mechanism of the process. Chemosphere, 59, 75-84.
- Chong, K. S., Volesky, B. 1995. Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir type models. Biotechnology Bioengineering, 47(4), 451-460.
- Chu, K. H. 2003. Prediction of two metal biosorption equilibria using neural network. The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 3(1), 119-127.
- Chu, K. H., Kim, E. Y. 2006. Predictive modeling of competitive biosorption equilibrium data. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 11, 67-71.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G. 1969. Química inorgánica avanzada. Editorial Limusa, Mexico
- Davis, T. A., Volesky, B., Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. Water Research, 37, 4311-4330.
- Davis, T. A., Volesky, B., Vieira, R. H. S. F. 2000. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. Water Research, 34, 4270-4278.
- Deng, L., Su, Y. Y., Su, H., Wang, X. T., Zhu, X. B. 2006. Biosorption of copper(II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: Equilibrium, kinetics and environmental effects. Adsorption, 12(4), 267-277.

- Diniz, V., Volesky, B. 2005. Effect of counterions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum*. *Water Research*, 39, 2229-2236.
- Dönmez, G., Aksu, Z. 2002. Removal of chromium (VI) from saline wastewater by *Duanliella* species. *Process Biochemistry*, 38, 751-762.
- Dursun, A. Y. 2006. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochemical Engineering Journal*, 28, 187-195.
- Eastmond, D. A., Macgregor, J. T., Slesinski, R. S. 2008. Trivalent chromium: assessing the genotoxic risk of an essential trace element and widely used human and animal nutritional supplement. *Critical Reviews in Toxicology*, 38, 173-190.
- El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwehab, O. 2007. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 216-228.
- Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C., Vegliò, F. 2001. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy*, 60, 129-41.
- Fagundes-Klen, M. R., Ferri, P., Martins, T. D., Tavares, C. R. G., Silva, E. A. 2007. Equilibrium study of binary mixture of cadmium-zinc ions biosorption by *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. *Biochemical Engineering Journal*, 34, 136-146.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., Athar, M. 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents: A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Yi-Hsu., Indraswati, N., Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645.
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J. 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 49-54.
- Fourest, E., Roux, J.C. 1992. Heavy-metal biosorption by fungal mycelial by products mechanisms and influence of pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37, 399-403.
- Freundlich, H. 1907. Ueber die adsorption in loesungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470.



- Gabr, R. M., Gad-Elrab, S. M. F., Abskharon, R. N. N., Hassan, S. H. A., Shoreit, A. A. M., 2009. Biosorption of hexavalent chromium using biofilm of *E. coli* supported on granulated activated carbon. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25, 1695-1703.
- Gadd, G. M. 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28.
- Gardea-Torresdey, J. L., De la Rosa, G., Peralta-Videa, J. R. 2004. Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: a review. *Pure and Applied Chemistry*, 76, 801-813.
- Gong, R., Ding, Y., Liu, H., Chen, Q., Liu, Z. 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass. *Chemosphere*, 58, 125-130.
- Graeme K A, Pollack C V, 1998. Heavy metal toxicity, part 1: arsenic and mercury. *Journal Emergency Medicine*, 16(1), 45-56.
- Guibal, E. 2005. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: review. *Progress in Polymer. Science.*, 30 (1), 71-109.
- Guibal, E. 2004. Interaction of metal ions with chitosan-A review. *Separation Purification Technology*, 38(1): 43-74.
- Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R., K., Mohapatra, H. 2000. Microbial biosorbents: meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Current Science*, 78, 967-73.
- Gupta, V. K., Mittal, A., Krishnanb, L., Gajbe, V. 2004. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Separation and Purification Technology*, 40, 87-96.
- Gupta, V. K., Gupta, M., Sharma, S. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water Research*, 35, 1125-1134.
- Gupta, V. K., Rastogi, A., Saini, V. K., Jain, N. 2006. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 59-63.
- Gupta, V., K., Rastogi, A. 2008. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 407-414.

- Guzmán, J., Saucedo, I., Revilla, J., Navarro, R., Guibal, E. 2003. Copper sorption by chitosan in the presence of citrate ions: influence of metal speciation on sorption mechanism and uptake capacities. *International Journal Biological Macromolecules*, 33(1-3), 57-65.
- Hammami, A., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M. L., Munoz. J.A. 2007. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of Environmental Management*, 84, 419-426.
- Han, X., Shan, S., Wong, Y., Yee Tam, N. F. 2006. Surface complexation mechanism and modelling in Cr(III) biosorption by microalgal isolate, *Chlorella miniata*. *Journal Colloid and Interface Science*, 2006, 303, 365-371.
- Hashim, M. A., Chu, K. H. 2004. Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*, 97, 249-255.
- Hassan, S. H. A., Kim, S. J., Jung, A.Y., Joo, J. H., Oh, S. E., Yang, J. E. 2009. Biosorptive capacity of Cd(II) and Cu(II) by lyophilized cells of *Pseudomonas stutzeri*. *Journal of General Applied of Microbiology*, 55, 27-34.
- Hawari, A. H., Mulligan, C. N. 2006. Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass. *Process Biochemistry*, 41, 187-198.
- Hernández-Carmona, G., Aguirre Wilchis, M. 1987. Propiedades de intercambio iónico de *Macrocystis pyrifera*, durante la pre extracción ácida de alginatos. *Investigaciones Marinas Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas (CICIMAR)*, 3, (2), 53-64.
- Herrero, R., Cordero, B., Lodeiro, P., Rey-Castro, C., Sastre de Vicente, M. E. 2006. Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp., *Marine Chemistry*, 99, 106-116.
- Herrero, R., Lodeiro, P., Rey-Castro, C., Vilariño ,T., Sastre de Vicente, M. E. 2005. Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research*, 39(14), 3199-3210.
- Ho Y, 2006. Second order kinetic model for sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non -linear methods. *Water Research*, 40(1), 119-125.
- Ho, Y. S., Ng., J. C. Y., Mackay, G. 2001. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second order kinetics. *Separation Science and Technology*, 36(2), 241-261.

- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G. 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water Air and Soil Pollution Journal*, 141, 1-33.
- Holan, Z. R., Volesky, B. Praseyto, I. 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology Bioengineering*, 41, 819-825.
- Holan, Z. R., Volesky, B., 1995. Accumulation of cadmium, lead and nickel by fungal and wood biosorbents. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 53, 133-146.
- Huang, C. P., Westman, D., Quirk, K., Huang, J. P. 1998. The removal of cadmium(II) from dilute aqueous solutions by fungal adsorbent. *Water Science and Technology*, 20, 369-376.
- Hutchins, R., A. 1973. New method simplifies design of activated-carbon systems. *Chemical Engineering Journal*, 80, 133-138.
- Ibrahim, W. M. 2011. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. *Journal Hazardous of Materials*, 192, 1827-1835.
- Inbaraj, B. S., Wang, J. S, Lu, J. F., Siao, F. Y., Chen, B. H. 2009. Adsorption of toxic mercury(II) by an extracellular biopolymer poly (c-glutamic acid). *Bioresource Technology*, 100(1), 200-207.
- Incharoensakdi, A., Kitjahan, P. 2002. Zinc biosorption from aqueous solution by a halotolerant cyanobacterium *Aphanathece halophytica*. *Current Microbiology*, 45, 261-264.
- Ivo, A. H., Schneider, J. R., Ross, W. 2001. Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation? *International Journal of Mineral Processing*, 62, 111-120.
- Jacques, R. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P., Mazzacato, A. C., et al. 2007. Yellow passion fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 57, 193-198.
- Jain, J. S., Snoeyink, V. L., 1973. Adsorption from biosolute systems on active carbon. *Journal of the Water Pollution Control*, 45, 2463-2479.
- Joo, J. H., Hassan, S. H. A., Oh, S. E., 2010. Comparative study of biosorption of  $Zn^{2+}$  by *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64, 734-741.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R. 1999. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 70, 95-104.

- Kim, Y.H., Park, J.Y., Yoo, Y.J., Kwak, J.W. 1999. Removal of lead using xanthated marine brown alga, *Undaria pinnatifida*. *Process Biochemistry*, 34, 647-652.
- Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., et al. 1999. A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29, 1-46.
- King, P., Rakesh, N., Lahari, B. S., Kumar, P.Y., Prasad, V. S. R. K. 2008. Biosorption of zinc onto *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 144(2), 181-187.
- Kleinübing, S. J., Silva, E. A., da Silva, M. G. C., Guibal, E. 2011. Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity. *Bioresource Technology*, 102, 4610-4617.
- Koyba, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M. 2005. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 98, 425-455.
- Kratochvil, D., Volesky, B. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends Biotechnology*, 16, 291-300.
- Kühnemann, O. 1970. Importancia de las algas marinas en Argentina. CIBIMA, Contribución Técnica N°5, Buenos Aires, Argentina.
- Kumar, P., Dara, S. S. 1981. Removal of toxic heavy metals ions from wastewaters using modified agricultural waste materials. *Water Science and Technology*, 13, (7), 353-361.
- Kuyicak, N., Volesky, B. 1990. Biosorption by fungal biomass. In: Volesky B, editor. *Biosorption of heavy metals*. Florida: CRC press, 173-98.
- Kuyucak, K. 1997. Feasibility of biosorbents application. In: Volesky B, editor. *Biosorption of Heavy Metals*. Boca Raton: CRC Press, 371-378.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Lau, T. C., Ang, P. O., Wong, P. K. 2003. Development of seaweed biomass as a biosorbent for metal ions. *Water Science Technology*, 47, 49-54.
- Lau, T. C., Ang, P. O., Wong, P. K. 2003. Development of seaweed biomass as a biosorbent for metal ions. *Water Science and Technology*, 47, 49-54.

- Lee, J.W., Ashby, R.D., Day, D.F. 1996. Role of acetylation on metal induced of alginates precipitation. *Carbohydrate Polymers*, 29, 337-345.
- Lezcano, J. M., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L., Muñoz, J. A., García-Balboa C. 2011. Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from an eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. *Journal of Environmental Management*, 92, 2666-2674.
- Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M., et al. 2007. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. *Journal of Hazardous Material*, 141, 163-167.
- Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y., et al. 2007. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 55, 69-75.
- Liu Y, Liu Y Y, 2007. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61(3), 229-242.
- Liu, Y., Guo, L., Zhu, L., Sun, X., et al. 2010. Removal of Cr(III, VI) by quaternary ammonium and quaternary phosphonium ionic liquids functionalized silica materials. *Chemical Engineering Journal*, 158, 108-114.
- Liu, Y., Cao, Q., Luo, F., Chen, J. 2009. Biosorption of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. *Journal of Hazardous Materials*, 63, 931-938.
- Lloyd-Jones, P. J., Rangel-Mendez, J. R., Streat, M. 2004. Mercury sorption from aqueous solution by chelating ion exchange resins, activated carbon and a biosorbent. *Process Safety Environmental Protection*, 82, 4, 301-311.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J. L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M. E., 2005. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, 96, 1796-1803.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Grille, Z., Herrero, R., Sastre de Vicente, M. E. 2004. Physicochemical studies of cadmium(II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering*, 88, 237-247.
- Luna, A. S., Costa, A. L. H., da Costa, A. C. A., Henriques C., A. 2010. Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresource Technology*, 101, 5104-5111.
- Ma, W., Tobin, J. M. 2003. Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass. *Water Research*, 37, 3967-3977.

- Malik, U. R., Hasany, S. M., Subhani, M. S. 2005. Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile. *Talanta*, 66, 166-173.
- Martín, J. P., Bastidia, R. El alga invasora *Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar en la Río Deseado (Patagonia austral, Argentina): ciclo del esporofito y factores ambientales determinantes de su distribución. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 43(2), 335-344.
- Martin, J. P., Cuevas, J. M. 2006. First record of *Undaria pinnatifida* (Laminariales, Phaeophyta) in Southern Patagonia, Argentina. *Biological Invasions*, 8(6), 1399-1402.
- Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J. A. 2009. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 150, 289-301.
- Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J. A. 2008. Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Material*, 158, 316-323.
- Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J. A. 2010. Studies on sorption, desorption, regeneration and reuse of sugar-beet pectin gels for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 243-248.
- Matheickal, J. T., Qiming, Y. 1999. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology*, 69, 3094-3099.
- Mehta, S. K., Gaur, J. P. 2005. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects, *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 113-152.
- Miretzky, P., Cirelli Fernández, A. 2010. Review: Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1-19.
- Moat, A. G., Foster, J.W., Spector, M. P., 2002. *Microbial physiology*. New York: Wiley-Liss, Inc.
- Montazer-Rahmatia, M. M., Rabbania, R., Abdolalia, A., Keshtkarb, A. R. 2011. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions

- from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 401-407.
- Morris, J. C., Weber, Jr. W. J. 1962. Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption. In: *Advances in Water Pollution Research Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Conference on Water Pollution Research*, Pergamon Press, new York, 107, 231-266.
- Moussavi, G., Barikbin, B. 2010. Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 162, 893-900.
- Muraleedharan, T., R., Iyengar, L., Venkobachar, C. 1995. Screening of Tropical Wood-Rotting Mushrooms for Copper Biosorption. *Applied and Environmental Microbiology*, 61, 3507-3508.
- Murphy, V., Hugues, H., McLoughlin, P. 2008. Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Chemosphere*, 70(6), 1128-1134.
- Nasernejada, B., Zadehb, T. E., Poura, B. B., Bygia, M. E., Zamani, A. 2005. Comparison for biosorption modeling of heavy metals Cr(III), Cu(II), Zn(II) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*, 40, 1319-1322.
- Nestle, N., Kimmich R. 1996. Heavy metal uptake of alginate gels microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 155, 141-147.
- Nieboer, E., Richardson, D. H. S. 1980. The replacement of the no-descript term metals by biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution, Series B*, 1, 3-26.
- Niu, H., Xu, X. S., Wang, J. H., Volesky, B. 1993. Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass. *Biotechnology and Bioengineering*, 42, 785-787.
- Norton, L., Baskaran, K., McKenzie, T. 2004. Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids. *Advances in Environmental Research*, 8, 629-35.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F. 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresource Technology*;99, 6709-6724.
- Ofomaja, A., E., Ho, Y-S. 2007. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 356-362.

- Oh, S. E., Hassan, S. H. A., Joo, J. H. 2009. Biosorption of heavy metals by lyophilized cells of *Pseudomonas stutzeri*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25, 1771-1778.
- Oliveira, R. C., Jouannin, C., Guibal, E., Garcia, Jr. O. 2011. Samarium(III) and praseodymium(III) biosorption on *Sargassum* sp.: Batch study. *Process Biochemistry*, 46, 736-744.
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J.C., Ongoma, P., Chacha, J. 2008. Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 605-614.
- Orhan, Y., Hrenovic, J., Büyükgüngör, H. 2006. Biosorption of Heavy Metals from Wastewater by Biosolids. *Engineering in Life Sciences*, 6, 399-402.
- Pagnanelli, F., Beolchini, F., Di Biase, A., Veglio, F. 2004. Biosorption of binary heavy metal systems onto *Sphaerotilus natans* cells confined in an UF/MF membrane reactor: dynamic simulations by different Langmuir-type competitive models. *Water Research*; 38, 1055-1061.
- Pagnanelli, F., Esposito, A., Veglio, F. 2002. Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems. *Water Research*;36,:4095-4105.
- Pagnanelli, F., Trifoni, M., Beolchini, F., Esposito, A., Toro, L., Veglio, F. 2001. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochemistry*,37, 115-124.
- Pahlavanzadeh, H., Keshtkar, A. R., Safdari, J., Abadi, Z. 2010. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 304-310.
- Pan, J., Ge, X., Liu, R., Tang, H. 2006. Characteristic features of *Bacillus cereus* cell surfaces with biosorption of Pb(II) ions by AFM and FT – IR. *Colloid and Surface B: Biointerface*, 52, 89-95.
- Panikkar, R., Brasch, D.J. 1996. Composition and block structure of alginates from New Zealand brown seaweeds. *Carbohydrate Research*, 293, 119-132.
- Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E. P., Nolan, J. W., et al. 2006. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1765-1772.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., Marhaba, T. F. 2006. Biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  using dried marine



- green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 97(18), 2321-2329.
- Pearson, R. G. 1963. Hard and soft acids and bases. *Journal of American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539.
- Percival, E. G. V., McDowell, R. H. 1967. *Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides*, Academic Press.
- Pérez Marín, A.B., Aguilar, M.I., Meseguer, V.F., Otuño, J.F., et al. 2009. Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and Continuous studies. *Chemistry Engineering Journal*, 155, 199-206.
- Plana, J., Mansilla, A., Palacios, M., Navarro, N.P. 2007. Estudio poblacional de *Macrocystis pyrifera* (L.) C. Agardh (Laminariales: Phaeophyta) en ambientes protegido y expuesto al oleaje en Tierra del Fuego. *Gayana* 71, 66-75.
- Polanyi, M. 1932. Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. *Transactions and Faraday Society*, 28, 316-333.
- Pradhan, S., Singh, S., Rai, L.C. 2007. Characterization of various functional groups present in the capsule of *Microcystis* and study of their role in biosorption of Fe, Ni and Cr. *Bioresource Technology*, 98, 595-601.
- Prescott, L. M., Harley, J. P., Klein, D. A. 2002. *Microbiology*. McGraw-Hill Science Engineering Math; ed. 5th.
- Radke, C. J., Prausnitz, J. M. 1972. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions. *AIChE Journal*, 18,761-8.
- Ramrakhiani, L., Majumder, R., Khowala, S. 2011. Removal of hexavalent chromium by heat inactivated fungal biomass of *Termitomyces clypeatus*: Surface characterization and mechanism of biosorption. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1060-1068.
- Reategui, M., Maldonado, H., Ly, M. and Guibal E. 2009. Biosorption of mercury(II) with deiffernt marine algae. *Advanced Materials Research*, (71-73), 585-588.
- Redlich, O., Peterson, D. L. 1959. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1024.
- Remacle J, 1990. The cell wall and metal binding. In: *Biosorption of heavy metals* (Volesky B, ed.). CRC Press, Boca Raton. 83-92.

- Rincon, J., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M., L., Munoz, J., A. 2005. Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1403-1407.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L., Muñoz, J. A. 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, 98(17), 3344-3353.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M., L., Muñoz, J., A. 2006. Biosorption with algae: A statistical review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 26, 223-235.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M., L., Muñoz, J., A. 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, 98, 3344-3353.
- Sakamoto, N., Kano, N., Imaizumi, H. 2008. Determination of rare earth elements, thorium and uranium in seaweed samples on the coast in Niigata Prefecture by inductively couple plasma mass spectrometry. *Applied Geochemistry*, 23, 2955-2960.
- Salehizadeh, H., Shojaosadati, S. A. 2003. Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*. *Water Research*, 37, 4231-4235.
- Sardohan, T., Kira, E., Gulec, A., Cengeloglu, Y. 2010. Removal of Cr(III) and Cr(VI) through the plasma modified and unmodified ion-exchange membranes. *Separation and Purification Technology*, 74, 14-20.
- Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M., Soylak, M. 2008. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocoium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemistry Engineering Journal*, 144, 1-9.
- Sari, A., Tuzen, M. 2008. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 448-454.
- Sari, A., Tuzen, M., Uluözlü, O. D., Soylak, M. 2007. Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 37(2), 151-158.
- Say, R., Birlik, E., Erdemgil, Z., Denizli, A., Ersöz, A. 2008. Removal of mercury species with dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 560-564.

- Sekhar, K. C., Kamala, C. T., Chary, N. S., Sastry, A. R. K., Rao, T. N., Vairamani, M. 2004. Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 108, 111-117.
- Seki, H., Suzuki, A. 1998. Biosorption of heavy metal ions to brown algae, *Macrocystis pyrifera*, *Kjellmaniella crassifolia*, and *Undaria pinnatifida*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 206, 297-301.
- Selatnia, A., Bakhti, M., Z., Madani, A., Kertous, L., Mansouri, Y. 2004. Biosorption of  $Cd^{2+}$  from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Hydrometallurgy*, 75, 11-24.
- Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thlakavathi, M., Iyer, P. V. R., Ven, M. 2006. Seaweed for the remediation of waste waters contaminated with Zn(II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 791-799.
- Shahzad Baig, K., Doan, H. D., Wu, J. 2009. Multicomponent isotherms for biosorption of  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ . *Desalination*, 249, 429-439.
- Sheng P X, Ting Y P, Chen P, Hong L, 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), 131-141.
- Sips, R. 1948. On the structure of a catalyst surface. *Journal Chemical Physics*, 16, 490-495.
- Skowronski, T., Przytocka-Jusiak, M. 1986. Cadmium removal by green alga *Stichococcus bacillaris*. *Chemosphere*, 15, 77-79.
- Svecova, L., Spanelova, M., Kubal, M., Guibal, E. 2006. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 52(1), 142-153.
- Talaro, K. P., Talaro, A. 2002 *Foundations in microbiology*. Blacklick, Ohio, U.S.A.: McGraw-Hill College, ed 4th.
- Thomas, H.C. 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemistry Society*;66,1664-1666.
- Torres, M. R., Sousa, A. P. A., Silva Filho, E. A. T., Melo, D. F., et al. 2007. Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil. *Carbohydrate Research*, 342, 2067-2074.
- Tsezos, M. 1980. Biosorption of Uranium and Thorium. Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canada.

- Tsezos, M. 2001. Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy*, 59, 241-243.
- Tuzen, M., Sari, A. 2010. Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae (*Cladophora hutchinsiae*) biomass: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Chemistry Engineering Journal*, 158, 200-206.
- Uluozlu, O. D., Sari, A., Tuzen, M., Soylak, M. 2008. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. *Bioresource Technology*, 99, 2972-2980.
- Urrutia, M. M. 1997. Biosorbents for metal ions. *General Bacterial Sorption Processes*. In: *Waste Journal*, Forster C, editors. London, UK: CRC Press, 39-66.
- Valdman, E., Leite, S.G.F. 2000. Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess Engineering*, 22, 171-173.
- Vasudevan, P., Padmavathy, V., Dhingra, S.C. 2003. Kinetics of biosorption of cadmium on baker's yeast. *Bioresource Technology*, 89, 281-287.
- Vázquez, G., González, A., Alvarez, J., Freire, S., López-Lorenzo, M., Antorrena, G. 2002. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms. *Bioresource Technology*, 82, 247-251.
- Vèglio, F., Beolchini, F. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
- Vieira, M. G. A.; Oisiovici, R. M.; Gimenes, M. L., Silva, M. G. C. 2008. Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum* sp. packed-bed column. *Bioresource Technology*, 99(8), 3094-3099.
- Volesky B, Prasetyo I. 1994. Cadmium removal in a biosorption column. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 1010-1015.
- Volesky B. 2003. *Sorption and Biosorption*. B. V. Sorbex, Inc. Montreal- St. Lambert, Quebec, Canada.
- Volesky, B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59, 203-16.
- Volesky, B., Weber, J., Park, J. M. 2003. Continuous-flow metal biosorption in regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, 37(2), 297-306.
- Vullo, D. L., Ceretti, H. M., Daniel, M. A., Ramírez S. A. M., Zalts, A. 2008. Cadmium, zinc and copper biosorption mediated by *Pseudomonas veronii* 2E. *Bioresource Technology*, 99, 5574-5581.

- Wang J, Chen C, 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27(2), 195-226.
- Wang, J. L., Chen, C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology Advances*, 24, 427-51.
- White, C. W. S. C., Gadd, G. M. 1995. The Role of Microorganisms in Biosorption of Toxic Metals and Radionuclides. *International Biodeterioration Biodegradation*, 35, 17-40.
- Wionczyk, B., Apostoluk, W. 2004. Solvent extraction of chromium (III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds. Part I. *Hydrometallurgy*, 72, 185-193.
- Wionczyk, B., Apostoluk, W., 2004. Solvent extraction of chromium (III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds. Part II. *Hydrometallurgy*, 72, 195-203.
- Xiao, X., Luo, S., Zeng, G., Wei, W., Wan, Y., Chen, L., Guo, H., Cao, Z., Yang, L, Chen, J., Xi, Q. 2010. Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE 10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. *Bioresource Technology*, 101, 1668-1674.
- Xu, H., Liu, Y., Tay, J-H. 2006. Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granular sludge. *Bioresource Technology*, 97, 359-63.
- Yagnentkovsky, N. 2011. Aplicación de técnicas de biorremediación para el tratamiento de residuos industriales con alto contenido de metales pesados. Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata.
- Yalçın, E., Çavuşoğlu, K., Kinalioğlu, K. 2009. Biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by raw and autoclave *Rocella phycopsis*. *Journal of Environmental Sciences*, 22(3), 367-373.
- Yan, G., Viraraghavan, T. 2001. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology*, 78, 243-9.
- Yang, J., Volesky, B. 1999. Biosorption of uranium on sargassum biomass. *Water Research*, 15, 3357-3363.
- Yang, L., Chen, P. 2008. Biosorption of hexavalent chromium onto intact and chemically modified *Sargassum* sp. *Bioresource Technology*, 99, 297-307.
- Yoon, Y. H., Nelson, J.H. 1984. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service time. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45, 509-516.

- Yun, Y. S, Volesky, B. 2003. Modeling of lithium interference in cadmium biosorption. *Environmental Science and Technology*,37, 3601-8.
- Yun, Y.S., Park, D., Park, J.M., Volesky B. 2001. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environmental Science and Technology*, 35, 4353-4358.
- Zertuche, G.; Pacheco, I., González, J. 1995. Macroalgas. En: Fischer, W.; Krupp, F.; Schneider, W.; Sommer, C.; Carpenter, K.; Niem, V. (Eds). *Guia FAO para la identificación de especies para los fines de la pesca: Pacifico Centro-Oriental*. Vol. I. Plantas e Invertebrados. Rome, Italy: U.N. Food and Agriculture Organization, 9-82.
- Zhou, J. L., Huang, P. L., Lin, R.G. 1998. Sorption and desorption of Cu and Cd by macroalgae and microalgae. *Environmental Pollution*,101, 67-75.