

**ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE CAPTACIÓN DE CROMO CON
ALGAS PARDAS DEL GENERO *Sargassum sp.***

MARTHA TRINIDAD ARIAS PEÑARANDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
POSTGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

**ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE CAPTACIÓN DE CROMO CON
ALGAS PARDAS DEL GENERO *Sargassum sp.***

MARTHA TRINIDAD ARIAS PEÑARANDA

**Tesis de Grado para optar el título de
Magíster en Ingeniería Química**

Director

**HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ
Ingeniero Químico Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
POSTGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

AGRADECIMIENTOS

El respaldo recibido por diferentes personas e instituciones fue punto de apoyo para poder desarrollar este proyecto. Sin su valiosa ayuda hubiese sido imposible conseguir los resultados que ahora se presentan.

A HUMBERTO ESCALANTE, **Ingeniero Químico Ph.D.** por su dirección.

Al **INSTITUTO COLOMBIANO PARA EL DESARROLLO DE LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA, FRANCISCO JOSÉ DE CALDAS (COLCIENCIAS)**, la **ASOCIACIÓN COLOMBIANA PARA EL AVANCE DE LA CIENCIA (ACAC)**, y la **UNIVERSIDAD DE PAMPLONA** por el apoyo económico para la financiación de esta investigación.

A **MARIBEL y YOLANDA**, auxiliares del Laboratorio de Control de Calidad, por su permanente colaboración.

A **ALVARO, FELIPE, FERNANDO Y FRANCISCO** que se despojaron de muchas horas de mi compañía y entendieron la ruta del esfuerzo como fuente de sabiduría y perfeccionamiento sin perder el amor y la unidad familiar.

A mis amigos por su apoyo y confianza.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN EN INGLES	11
RESUMEN EN ESPAÑOL	12
INTRODUCCIÓN	13
2. EL CROMO	19
2.1 GENERALIDADES	19
2.2 USOS DEL CROMO	20
2.3 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL CON CROMO	20
2.3.1 Toxicidad del Cromo	21
2.3.2 Impacto Ambiental	24
2.3.3 Normatividad Ambiental	24
2.4 QUÍMICA DE LAS SOLUCIONES DE CROMO	25
2.5 TECNOLOGÍAS PARA LA RECUPERACIÓN DE CROMO	28
2.5.1 Procesos de Biorremediación	32
3. BIOSORCIÓN DE CROMO	37
3.1 EQUILIBRIO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN	37
3.2 MECANISMOS Y FENÓMENOS DE TRANSFERENCIA	39
3.2.1 Mecanismo de adsorción	40
3.2.1.1 Modelamiento del proceso de adsorción	42
3.2.2 Mecanismo de Intercambio Iónico	47
3.3 CINÉTICA DE SORCIÓN	50
3.4 TIPOS DE BIOSORBENTES	52
3.4.1 Algas marinas	54
3.4.1.1 Composición de las Algas Pardas	55
3.5 DESEMPEÑO DE LA BIOSORCIÓN	59
3.6 VENTAJAS Y APLICACIONES DE LA BIOSORCIÓN	61
3.7 EQUIPOS Y UNIDADES DE OPERACIÓN INDUSTRIAL	65

3.7.1 Proceso de diseño	67
3.7.2 Costos	70
3.7.2.1 Capacidad de biosorción	71
3.7.2.2 Inmovilización de la biomasa	72
3.7.2.3 Costos del biosorbente	72
3.7.2.4 Regeneración y reutilización de la biomasa	73
3.7.2.5 Cinética de biosorción	74
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	75
4.1 PREPARACIÓN DE LA BIOMASA	75
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ALGA	76
4.3 MONTAJE DE PRUEBAS PRELIMINARES	78
4.3.1 Materiales y reactivos	78
4.3.2 Variables de entrada y salida del estudio	79
4.3.3 Estudio del tamaño de partícula y la temperatura	79
4.3.4 Estudio del pH y la concentración inicial de cromo en la solución	79
4.4 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA	80
4.4.1 Esterificación en caliente	80
4.4.2 Esterificación a temperatura ambiente con agitación	81
4.4.3 Metilación de grupos amino	81
4.4.4 Protonación	81
4.4.5 Hidrólisis de grupos metil ester	82
4.4.6 Pretratamiento con CaCl_2	82
4.5 MONTAJE DE PRUEBAS BIOSORCIÓN	83
4.5.1 Pruebas para determinar el efecto del pretratamiento de la biomasa	83
4.5.2 Prueba para evaluar la cinética	84
4.5.3 Pruebas para graficar las isotermas de sorción	84
5. CÁLCULOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	86
5.1 CARACTERIZACIÓN DEL ALGA	86
5.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES	88
5.2.1 Efecto del tamaño de la biomasa, la concentración inicial y la temperatura en la remoción de cromo	88

5.2.2 Efecto del pH	89
5.3 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA	90
5.4 ANÁLISIS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CROMO TRIVALENTE	92
5.5 ANÁLISIS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE	96
5.6 CINÉTICA DEL PROCESO	100
5.7 MODELAMIENTO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN	102
6. CONCLUSIONES	116
7. RECOMENDACIONES	121
BIBLIOGRAFÍA	122
ANEXO A	127

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tecnologías para la remoción de metales pesados	31
Tabla 2. Formas de expresión de la capacidad de captación del sorbato	40
Tabla 3. Modelos de adsorción para un solo componente, frecuentemente usados.	48
Tabla 4. Biomasa y resinas con su capacidad captar metales	58
Tabla 5. Comparación de la biosorción de metales pesados por células inertes o células vivas	68
Tabla 6. Comparación de la capacidad de captación ($q_{\max}$, mmol/g) de Pb y Cu en varios adsorbentes	69
Tabla 7. Condiciones de operación para las pruebas de biosorción con biomasa pretratada	91
Tabla 8. Composición de la biomasa de <i>Sargassum sp.</i>	94
Tabla 9. Variación de la capacidad de captación de Cr(VI) por biomasa de <i>Sargassum sp.</i> a diferentes valores de pH	97
Tabla 10. Frecuencias de desplazamiento de los enlaces C=O y C-O del grupo carboxilo para diferentes formas de biomasa <i>Sargassum</i>	103
Tabla 11. Constantes del modelo cinético de segundo orden calculadas para la sorción de Cr(III) y Cr(VI)	109
Tabla 12. Constantes de adsorción de Freundlich y Langmuir calculadas para la sorción de Cr(III) y Cr(VI)	114
Tabla 13. Comparación de los valores de q_{eq} obtenidos en forma experimental y calculados según el modelo hallado.	115

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Equilibrio químico del Cr(III) y Cr(VI) en función del pH del medio.	26
Figura 2. Principios básicos involucrados en la eliminación/recuperación de metales de soluciones acuosas por biomasa microbiana o productos derivados.	34
Figura 3. Sitios de biosorción de metales tóxicos	41
Figura 4. Formas de las Isotermas de Adsorción	44
Figura 5. Relaciones de las constantes de equilibrio del modelo de Langmuir e Intercambio iónico.	52
Figura 6. Estructura de la pared celular de las algas	59
Figura 7. Fórmulas clásicas de las dos unidades monoméricas del ácido algínico	61
Figura 8. Fórmulas en formas de silla	61
Figura 9. Consideraciones relacionadas con la factibilidad de un biosorbente para remover metales de efluentes contaminados.	69
Figura 10. Reactor de lecho empacado con biomasa inmovilizada	73
Figura 11. Reactor de lecho fluidizado con biomasa inmovilizada	73
Figura 12. Reactor de discos rotatorios (biodiscos)	74
Figura 13. Metodología seguida en el desarrollo del proyecto	82
Figura 14. Muestra de <i>Sargassum sp.</i> utilizada en el estudio	83
Figura 15. Cromatograma del alga parda <i>Sargassum sp.</i>	93
Figura 16. Espectro infrarrojo del alga parda <i>Sargassum sp.</i>	94

Figura 17. Efecto del pretratamiento de la biomasa en el % de remoción de Cr(III).	99
Figura 18. Efecto del pretratamiento de la biomasa en el % de remoción de Cr(VI).	100
Figura 19. Liberación de iones de la biomasa con la captación de Cr (III)	101
Figura 20. Liberación de iones con la concentración inicial de Cr (III) en solución.	102
Figura 21. Espectros infrarrojo del alga cargada con Cr(III) (azul) y Cr(VI) (rojo).	103
Figura 22. Liberación de iones de la biomasa con la captación de Cr (VI)	105
Figura 23. Liberación de iones con la concentración inicial de Cr (VI) en solución.	106
Figura 24. Espectros infrarrojo del alga en su forma natural (gris) y cargada con 100 ppm (verde) y 500 ppm (rojo) de Cr(VI).	107
Figura 25. Variación del % de Sorción de Cromo con el tiempo	108
Figura 26. Modelo cinético de segundo orden para Cr(III) y Cr (VI)	109
Figura 27. Isoterma de adsorción para Cr(III)	110
Figura 28. Isoterma de adsorción para Cr(VI)	111
Figura 29. Isoterma de adsorción de Freundlich linealizada para Cr(III)	112
Figura 30. Isoterma de adsorción de Langmuir linealizada para Cr(III)	112
Figura 31. Isoterma de adsorción de Freundlich linealizada para Cr(VI)	113
Figura 32. Isoterma de adsorción de Langmuir linealizada para Cr(VI)	113

TITULO: BIOSORPTION MECHANISM OF UPTAKE CHROMIUM BY *Sargassum sp.**

AUTOR: Martha Trinidad Arias Peñaranda**

KEYWORDS: Chromium removal, biosorption, mechanism, heavy metal, Sargassum

DESCRIPCIÓN

The ability of *Sargassum sp.* biomass to accumulate and remove heavy metals from liquid effluents has been widely reported in the literature. The exact mechanism through which the biomass uptakes metals is relatively unclear. This work aimed at investigating the mechanism of chromium biosorption.

The biomass was protonated and the carboxyl and amino functional groups in the *Sargassum* were individually chemically modified so as to determine their contribution to the chromium biosorption. Additionally, the release of the light metals such as Ca, Mg, Na and K, and some ions from the biomass structure, was also evaluate.

It was realized that the solution pH strongly affected the chromium biosorption efficiency on the *Sargassum sp.* biomass. The higher the pH, the Cr(III) removal is enhanced rather than Cr(VI). The chromium biosorption on the *Sargassum sp.* biomass is not based on only one mechanism, but depends on the experimental conditions, in particular on the effluent pH ionic strength. The effluent pH affects the speciation of chromium and the ionic state of the functional groups of the algae cell wall. The results suggest for Cr(III) biosorption a combination of adsorption, the binding force may relate to electrostatic attraction and ion – exchange to involve the release of sulphate and K, Ca y Mg ions and quelation. The biosorption of Cr(VI) on the *Sargassum* biomass the mechanisms are different, being removed by the reduction of Cr (VI) to Cr(III) at low pH range.

TITULO: ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE CAPTACIÓN DE CROMO CON ALGAS PARDAS DEL GENERO *Sargassum sp.**

AUTOR: Martha Trinidad Arias Peñaranda**

KEYWORDS: Remoción de cromo, biosorción, mecanismos, metales pesados, *Sargassum*

DESCRIPCIÓN

La habilidad del alga parda del género *Sargassum sp.* para captar y remover metales pesados de efluentes líquidos ha sido ampliamente reportada por la literatura. Sin embargo los mecanismos a través de los cuales la biomasa capta dichos metales aún no están esclarecidos. En este trabajo se investigaron los mecanismos del proceso de biosorción de cromo en sus dos formas más contaminantes Cr(III) y Cr(VI).

La biomasa fue modificada químicamente mediante protonación, esterificación, bloqueo de los grupos aminos, hidrólisis y tratamiento con CaCl_2 y posteriormente determinado su efecto en la captación del cromo. Adicionalmente se evaluó la liberación de los metales livianos como Ca, Mg, Na, K y algunos iones presentes en la biomasa, con el tiempo y la concentración inicial de cromo en la solución.

Se encontró que la biosorción de Cr(III) y Cr(VI) con *Sargassum sp.* es altamente dependiente del pH, el cual afecta tanto la especiación del cromo en la solución como el estado iónico de los grupos funcionales de la pared celular del alga. La capacidad de sorción de Cr(III) aumenta con el incremento del pH hasta un valor óptimo de 4, mientras la biosorción de Cr(VI) es favorecida a bajos pH del orden de 2. De los resultados se puede concluir que la biosorción de cromo por biomasa de *Sargassum sp.* no está basada en un solo mecanismo, para Cr(III) existe una atracción electrostática, combinada con el intercambio de iones y la formación de complejos; El *Sargassum sp.* remueve los iones Cr(VI) de la solución mediante un mecanismo combinado de atracción electrostática y reducción a Cr(III) a bajos pH.

INTRODUCCIÓN

Con el crecimiento de la población, los avances en la ciencia y la tecnología han sido la meta de crecimiento de todos los pueblos desde la revolución industrial, incrementando la utilización de los recursos naturales para satisfacer las necesidades vitales del hombre y aumentar su comodidad y bienestar, sin ninguna preocupación por su posible extinción ni por los cambios irreversibles resultado de su utilización indiscriminada. Dentro de estos recursos, los de tipo hídrico, han sido objeto de especial interés y preocupación, siendo necesarios para cualquier actividad industrial, agrícola o simplemente de supervivencia humana.

La contaminación de las fuentes hídricas con metales tóxicos y radionúcleos surge como resultado de actividades industriales como la minería, la producción de acero, de energía y la agricultura. Una de las causas de contaminación más importantes son las aguas residuales provenientes de zonas urbanas y de desechos industriales que contienen sustancias estables, tóxicas, bioacumulables y no biodegradables como los metales pesados que pueden alcanzar concentraciones elevadas, especialmente cerca del sitio de descarga.

Los efectos de los metales sobre el funcionamiento de los ecosistemas varían considerablemente y son de importancia económica y de salud pública. Contrario a los tóxicos orgánicos, que en muchos casos pueden ser degradados, las especies metálicas tienden a persistir indefinidamente, acumulándose en los tejidos vivos a través de la cadena alimentaría.

Los metales pesados constituyen un grupo cercano a los 40 elementos de la tabla periódica que tienen una densidad mayor o igual a 5 g/cm^3 . El rasgo distintivo de la fisiología de los metales pesados, es que aún cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como el Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn Cr y Mo, se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las

proteínas; mientras que a otros no se les conoce función biológica como al Au, Ag, Pb, Cd. (Cañizares R., 2000).

En la actualidad existen dos categorías por las cuales hay interés en la remoción de metales de soluciones acuosas. La remoción de tóxicos, como un aspecto ambiental y la recuperación de metales valiosos, como un aspecto tecnológico. Dentro de la primera categoría se encuentran los metales que no sólo afectan la vida acuática sino que se acumulan en altas concentraciones a través de la cadena alimentaria, multiplicando los peligros para la salud humana. La otra categoría son los metales de importancia tecnológica y estratégica, que poseen un alto valor y que en algunos casos pueden también incrementar la contaminación ambiental.

Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de agua superficiales y subterráneos, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente. Aún cuando se encuentren presentes en cantidades bajas e indetectables, la recalcitrancia y consiguiente persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua, implica que a través de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración puede llegar a ser tan elevada que empiece a ser tóxica. (Cañizares R., 2000).

Los metales pesados pueden ser detectados ya sea en su estado elemental o enlazados en varios complejos con sales. Una vez en el ambiente, los metales pueden sufrir transformaciones a diferentes formas móviles y/o pueden ser inmovilizados en trampas ambientales. El incremento del conocimiento de la toxicidad de los metales ha ocasionado que los límites permisibles de estos metales en agua disminuyan constantemente. Es interesante notar que un parámetro fisicoquímico básico como el pH, puede jugar un importante papel en la movilidad de algunos elementos metálicos, particularmente en el grupo del cobalto, cobre, mercurio, níquel, plata y uranio cuya movilidad está relacionada con su solubilidad en agua.

Uno de los metales considerados de mayor toxicidad es el cromo. El cual pasa al medio ambiente, fundamentalmente, como resultado de las descargas de los efluentes de numerosas industrias como la producción de aceros, curtiembres, industrias de electroplatinado, fábricas de colorantes, industrias químicas y torres de enfriamiento de agua que a menudo contienen aditivos de cromato.

Aunque el cromo presenta muchos estados de oxidación (di-, tri-, penta- y hexa-), los estados trivalente y hexavalente están principalmente presentes en ambientes acuáticos. Si bien el cromo trivalente es menos tóxico que el cromo hexavalente, una larga exposición al cromo trivalente causa reacciones alérgicas en la piel y cáncer, por lo que los niveles de cromo total en los efluentes son estrictamente regulados en muchos países (Yeoun – Sangyun, 2001).

Los tratamientos convencionales usados para remover metales pesados de aguas residuales como precipitación química, oxidación/reducción, procesos de membrana, intercambio iónico, filtración y evaporación tienen usos restringidos debido a su alto costo, la generación de desechos tóxicos e ineficientes para remover metales de soluciones que contienen entre 1 a 100 mg/L de metal disuelto. Tradicionalmente el cromo se remueve por precipitación química, sin embargo este método no es completamente eficiente para reducir la concentración de cromo hasta los niveles requeridos por la legislación ambiental.

Esta preocupación ha dado origen a la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías basadas en las propiedades de ciertos materiales de origen biológico para secuestrar metales, con el fin de lograr efluentes con bajo contenido metálico. El proceso de remoción de metales pesados por materiales biológicos inactivos llamado *biosorción* es una de estas tecnologías emergentes que ha demostrado ser una alternativa viable y económica para la detoxificación de efluentes con concentraciones bajas o medias de metales pesados generados por diferentes sectores industriales, principalmente por su bajo costo y la alta capacidad de captación de los metales.

Aunque la biosorción es prometedora, los mecanismos no están bien definidos. Un conocimiento exacto de estos mecanismos y de los principales factores que lo influyen, es esencial para entender los procesos y sirven como base para las consideraciones estequiométricas, fundamentales para la optimización de las condiciones de operación del proceso, el modelamiento matemático y el escalamiento que permitirán el diseño de técnicas de biosorción más funcionales (Volesky, 1986).

La biosorción de metales pesados es afectada por muchos factores experimentales tales como tipo y concentración de la biomasa, pH, fuerza iónica, temperatura y presencia de diferentes iones metálicos en solución. Como consecuencia de estas múltiples posibles interacciones la comprensión del fenómeno de biosorción es muy compleja y requiere un estudio del comportamiento del proceso con las diferentes variables y un estudio de los mecanismos involucrados en la captación de metales por la biomasa (Veglio and Beolchini, 1997).

En las últimas décadas han sido estudiados potentes biosorbentes fácilmente disponibles como bacterias, hongos, levaduras, algas de agua fresca, algas marinas y otros. En general la capacidad de captar metales varía significativamente según el tipo de biomasa, la capacidad de la biomasa de algunas pocas especies de algas marinas, comúnmente conocidas como algas pardas, fue mucho mayor que para otros tipos de biomasa y carbón activado y zeolitas naturales, llegando a ser comparables con resinas sintéticas de intercambio iónico (Matheickal et al. 1997). Razón por la cual para esta investigación se seleccionó biomasa de algas marinas, específicamente del género *Sargassum sp.*

Los estudios previos de biosorción de metales con *Sargassum sp* en su gran mayoría son para Cd, Pb, Cu, Zn y U. Los pocos estudios de Biosorción de Cr (III) (Kratochvil, D et al., 1998; Escalante H. et al., 2000; Eneida Sala et al., 2002), no han esclarecido los mecanismos del proceso de sorción, ni han identificado y evaluado los sitios de unión del cromo en la biomasa. Kratochvil, sugiere un mecanismo de intercambio iónico para Cr (III) con biomasa protonada, basado en la liberación de iones H^+ .

Este trabajo es un complemento de los estudios realizados por el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UIS y en él se evalúan los posibles mecanismos que involucran la captación de cromo (Cr(III) y Cr (VI)) utilizando algas pardas del género *Sargassum sp.*.

Como objetivo general se propuso predecir y modelar los posibles mecanismos mediante los cuales el alga parda del género *Sargassum sp.* capta el cromo. Como objetivos específicos se planteó:

- ❖ Caracterizar el alga parda del género *Sargassum sp.* utilizando técnicas analíticas e instrumentales específicas.
- ❖ Estudiar experimentalmente la captación del metal por parte del alga, evaluando los mecanismos de intercambio iónico y adsorción a fin de determinar el que más representa el proceso.
- ❖ Modelar matemáticamente el mecanismo que describa la captación del cromo por parte del alga.

La metodología utilizada inició con la determinación de los componentes de la biomasa del alga parda del género *Sargassum sp.* por absorción atómica, cromatografía iónica y espectrofotometría visible y de su posible estructura molecular por espectrometría infrarroja con transformadas de Fourier, posteriormente se realizaron pruebas preliminares para verificar las mejores condiciones de operación presentadas en la literatura consultada y se evaluó la remoción de cromo (VI) y Cr (III) con biomasa natural y tratada químicamente. Adicionalmente se corrieron pruebas para evaluar la cinética del proceso y determinar las isothermas de adsorción.

En las soluciones finales se determinó la presencia de Cr(VI) y Cromo total así como algunos metales livianos como Na, K, Ca y Mg y algunos iones como PO_4^{-2} , SO_4^{-2} y NH_3^+ .

Los resultados demuestran que el proceso es altamente dependiente del pH de la solución. La sorción de Cr(III) se incrementa con el aumento del pH hasta valores cercanos al de hidrólisis del catión a pH 4; por el contrario la remoción de Cr(VI) se ve favorecida a pH bajos, del orden de 2.

De las pruebas realizadas con la biomasa pretratada se puede concluir que se obtienen mejores porcentajes de remoción de Cr(VI) cuando la biomasa es protonada, siendo mayores con la biomasa protonada con ácido nítrico y ácido clorhídrico, mientras que cuando se hidroliza con NaOH el porcentaje de remoción disminuye con respecto a la biomasa sin tratar. Para Cr(III) se observaron mejores porcentajes de remoción cuando la biomasa fue tratada con bases.

En las pruebas de sorción con Cr(VI) se observó que una parte del Cr (VI) presente en la solución es captado por la biomasa y otra parte es reducido a Cr (III) permaneciendo parte en dicho estado en la solución. Al evaluar la liberación de iones en el proceso de sorción de Cr(VI), se aprecia que la liberación de los iones Ca, Na y Mg se debe a las condiciones ácidas de la solución (pH 1.5), mientras que el potasio aumenta en la solución al aumentar la captación de iones cromo. El proceso de sorción de Cr(III) presentó un comportamiento diferente pues presenta un aumento en la liberación de todos los iones evaluados al aumentar la captación de cromo, a excepción del ion fosfato que permaneció constante. Dicha liberación es en orden creciente Na, Mg, Ca y K

De los resultados de las pruebas puede inferirse que los mecanismos de sorción dependen del pH de la solución, ya que este afecta tanto la especiación del cromo en solución, como la forma iónica de los componentes de la pared celular del alga. Para Cr(VI) se presenta un mecanismo predominante de reducción a Cr(III) junto con la unión de Cr (VI) a los componentes de la pared celular cargadas positivamente, mediante fuerzas electrostáticas. Para Cr(III) se presenta la combinación de dos mecanismos, un mecanismo de adsorción de intercambio iónico en el cual los iones metálicos son inicialmente unidos a la biomasa por fuerzas electrostáticas para luego ser intercambiados por los cationes presentes en la misma y un mecanismo de formación de complejos.

2. EL CROMO

2.1 GENERALIDADES

El cromo es el vigésimo primer elemento más abundante de la corteza terrestre, el cromo elemental no se encuentra en la naturaleza, el único mineral metalífero de cierta importancia comercial del cual se extrae cromo es la cromita (FeCr_2O_4), que se produce principalmente en Sudáfrica, Albania, Turquía, la India y Zimbabwe (Brigden, K., et. Al, 2000). El Cromo aparece naturalmente en el medio ambiente en su estado de valencia III (forma estable), mientras que el Cromo (VI) y el Cromo (0) son producidos generalmente mediante procesos industriales.

El cromo se produce en dos formas: En primer lugar, como ferrocromo, generado a través de la reducción de cromita con coque en hornos de arco voltaico (sí en vez de coque se utiliza silicio como reductor, se puede producir una variedad de ferrocromo de bajo carbono). Esa aleación de hierro y cromo se utiliza directamente como aditivo para producir aceros cromados, que son resistentes e “inoxidables”. Asimismo, también puede obtenerse metal de cromo mediante un proceso de oxidación aérea de la cromita, lixiviado, precipitación y reducción (Brigden, K., et. Al, 2000)..

El cromo forma en términos de sus óxidos, tres series de compuestos:

- a) Cromo con valencia dos, CrO , óxido de Cr(II) u óxido cromoso
- b) Cromo con valencia tres, Cr_2O_3 , óxido de Cr(III) u óxido crómico
- c) Cromo con valencia seis, CrO_3 , anhídrido de Cr(VI) o anhídrido de ácido crómico.

Además puede formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (VI).

2.2 USOS DEL CROMO

De los diez millones de toneladas de cromo que se producen por año, aproximadamente entre el 60 y el 70 por ciento se utiliza en aleaciones, las propiedades refractarias del cromo se aprovechan en la producción de ladrillos refractarios para el revestimiento de hornos, lo que representa aproximadamente el 15% de la utilización de minerales de cromato y alrededor del 15% se emplea en la industria química en general, en la que se utilizan distintos compuestos de cromo como agentes de curtido, pigmentos y conservantes textiles, pinturas antiincrustantes, catalizadores, agentes anticorrosivos, lodos de perforación, baterías de alta temperatura, fungicidas, conservantes de madera, terminaciones de metales y electrogalvanización (Brigden, K., et. Al, 2000).

Se conocen también los peróxidos, ácido percrómico y perchromatos. Los halogenuros (fluoruro, cloruro, yoduro y bromuro) de cromo son compuestos bastante comunes de este metal. El cloruro, por ejemplo, se utiliza en la producción de cromo metálico mediante la reducción del cloruro cromoso, CrCl_2 , con hidrógeno.

2.3 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL CON CROMO

Uno de los metales pesados considerados de mayor toxicidad es el cromo, el cual pasa al medio ambiente, fundamentalmente como resultado de las descargas de los efluentes de numerosas industrias como son las de producción de acero, industrias de electroplatinado, curtiembres, fabricas de colorantes industrias químicas, torres de enfriamiento de agua. De igual forma el agua potable puede contaminarse con cromo debido al contacto de la misma con los sistemas inhibidores de la corrosión empleados en las pipas y contenedores.

El Cromo entra en el aire, agua y suelo en forma de Cromo (III) y Cromo (VI) a través de procesos naturales y actividades humanas, las emisiones del mismo por chimeneas, sólidos y aguas industriales, pueden incrementar su contenido en el medio ambiente. La lluvia y la nieve ayudan a remover el cromo presente en el aire,

siendo el tiempo medio de permanencia en éste, menor a 10 días. Los compuestos de cromo soluble pueden permanecer por largo tiempo en el agua antes de sedimentar. Las actividades humanas que incrementan las concentraciones de Cromo (III) son el acero, las peleterías y las industrias textiles, pintura eléctrica y otras aplicaciones industriales del Cromo (VI).

2.3.1 Toxicidad del Cromo

El cromo (III) constituye un nutriente esencial menor para los humanos, necesario para el metabolismo de la glucosa, las proteínas y las grasas en los mamíferos y la falta de este puede causar afecciones del corazón, trastornos metabólicos y diabetes. Las señales de deficiencia en el ser humano incluyen la pérdida de peso, retardo en el crecimiento, alteraciones del sistema nervioso y tendencia a la diabetes debido a la reducción de la capacidad del organismo para extraer la glucosa de la sangre (Brigden, K., et. Al, 2000).

Todos de una u otra manera incorporamos cromo a nuestro organismo, los alimentos constituyen para el hombre la fuente ambiental de cromo natural más importante. Aportes superiores proporcionados por otros medios como aire y agua, habitualmente se deben a contaminación artificial, correspondiendo principalmente a cromo hexavalente. La presencia del cromo en los alimentos es muy variable, con rangos entre 20 y 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Se presentan valores de 20-50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en las verduras, 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en las frutas, 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en los cereales y 20-200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en algunos alimentos marinos. Se estima que la ingestión diaria de cromo en condiciones normales puede variar de 5 a 500 μg , con un valor promedio diario de 100-300 μg . Cantidades adicionales pueden ser causadas por la contaminación antropogénica del ambiente en general (Tapia J. 1997)

En el tabaco se han constatado concentraciones de cromo hasta 390 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de tabaco, o también, de 1,4 $\mu\text{g}/\text{cigarrillo}$, sin que se hayan hecho evaluaciones sobre la proporción que de este meta se absorbe por la vía respiratoria. (Tapia J. 1997.).

El Cromo (III) presente en los alimentos en forma combinada, previo paso por el estomago y los intestinos, pasa a la corriente sanguínea, cumpliendo funciones específicas; una pequeña cantidad (0,4- 2,1 %) pasa a través del riñón y es eliminado por la orina en pocos días. No se sabe con certeza cuál es la cantidad mínima de cromo (III) necesaria por día para mantener un estado óptimo de salud pero se estima que una ingestión de entre 50 y 200 ug/día es suficiente y no presenta riesgos. Aunque, si bien se trata de un nutriente esencial, en dosis muy elevadas puede ser nocivo (Brigden, K., et. Al, 2000), teniendo en cuenta que el consumo de agua, pescado y otros productos alimenticios contaminados puede aumentar la ingesta diaria sobre los niveles recomendados y la asimilación de niveles elevados durante largos periodos de tiempo puede resultar en efectos negativos a la salud, incluyendo irritación gastrointestinal, úlceras estomacales, daño a riñones e hígado.

El Cromo VI entra más fácilmente al cuerpo que el Cromo III, pero rápidamente busca siempre su forma estable (Cromo III) por reducción; estas reacciones que lo llevan de la forma VI a la forma III generan el consiguiente perjuicio para la salud por cuanto se producen a nivel intracelular degenerando en tumor ulceroso (cáncer). De aquí que la toxicidad del cromo esta relacionada al proceso de reducción de Cr(VI), no necesariamente a Cr(III), en la cual se generan radicales libres. La reducción de Cr(VI) a Cr(III) ha sido reportada en muchos sistemas biológicos, la formación transitoria de Cr(V) es el mecanismo más probable implicado en la toxicidad del cromo; el complejo de Cr(V) es formado de Cr(VI) por agentes reductores fisiológicos tales como NAD(P)H, FADH₂, varias pentosas y glutaione. Estos complejos reaccionan con H₂O₂ generando cantidades significantes de radicales OH sin generación de O₃ los radicales OH pueden disparar directamente alteraciones del DNA así como otros efectos tóxicos.

Otros agentes reductores de cromato intracelulares adicionales son las vitaminas C y B₁₂, citocrome P-450 y la cadena respiratoria mitocondrial. El Cr(III) intracelular puede ser secuestrado por los grupos fosfato de DNA afectando la réplica, transcripción y causando mutagénesis. El daño oxidativo del DNA es considerado la base de los efectos genotóxicos producidos por el Cr. El Cr(III) puede también

reaccionar con los grupos carboxyl y sulfidril de las enzimas causando alteraciones en su estructura y actividad. La Modificación de la polimerasa del DNA y otras actividades enzimáticas pueden ser causadas por el desplazamiento de los iones magnesio por el Cr(III).

El cromo (VI) es no esencial y tóxico, es un peligro para la salud de los humanos, sus compuestos son corrosivos y la exposición a ellos provoca, independientemente de la dosis, rápidas reacciones alérgicas en la piel como enrojecimiento severo, hinchazón y erupciones cutáneas. Después de ser respirado el cromo (VI) puede causar irritación y sangrado de la nariz. La exposición a largo plazo en el ámbito laboral a niveles atmosféricos de cromo más elevados que los niveles del medio ambiente natural ha sido vinculada con el cáncer de pulmón. Las personas pueden estar expuestas al cromo a través de su inhalación, ingestión y a través del contacto con la piel; el nivel de cromo en el aire y el agua es generalmente bajo, en agua de consumo el nivel de cromo es usualmente bajo como en el agua de pozo, pero el agua de pozo contaminada puede contener el peligroso cromo (VI). El grupo de mayor riesgo incluye a las personas que trabajan en la industria de producción de cromato, la industria del acero y textil y en la manufactura y utilización de pigmentos de cromo. Asimismo, podrían existir riesgos similares entre los trabajadores de las industrias de aleación y galvanización de cromo y soldadura de acero inoxidable (Brigden, K., et. Al, 2000).

La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasifica a los compuestos de cromo (VI) como cancerígenos, los compuestos de cromo trivalente están sin clasificarse debido a la inadecuada evidencia en animales experimentales. Los efectos del Cromo (III) y del Cromo (VI), están perfectamente diferenciados por el U.S. Department of Health & Human Services quienes indican a modo de ejemplo que respirar aire con niveles de cromo (VI) de 0,002 mg/m³ en forma continuamente expuesta provocarían perforaciones en el tabique nasal con pérdidas de sangre, úlceras ó asma; iguales ó mayores niveles de Cromo (III), no causan trastorno alguno. Lo mismo ocurre con la ingestión de cromo (VI), el que provoca trastornos y úlceras estomacales, convulsiones, daños al hígado y riñón; ó úlceras en la piel si el contacto es externo.

2.3.2 Impacto Ambiental

El uso del cromo es controversial en relación con la persistencia y toxicidad potencial de algunas de sus formas químicas. Puede tener lugar en estados de oxidación de II a VI, y el impacto en la vida humana, acuática y terrestre depende de estos estados. Las formas trivalente (III) y hexavalente (VI) se consideran de la mayor importancia biológica (USPHS 1997, Sadiq 1992, Alloway 1990, Richard y Bourg 1991, Southart *et al.* 1995, Katz 1991, Kimbro,mlugh *et al.* 1999).

Las actividades antropogénicas que liberan cromo (III), son tan problemáticas como las que emiten cromo (VI) ya que la formación de cromo (VI) puede resultar debido a los procesos de oxidación. Aun cuando se libera cromo (III) al ambiente, no existe garantía alguna de que el cromo permanezca en ese estado químico. Por ejemplo, la práctica de depositar en rellenos sanitarios desechos con contenido de cromo (III) provenientes de curtiembres junto con otros desechos industriales ácidos o con desechos cloacales, que pueden crear condiciones ácidas al descomponerse, puede transformar por oxidación el cromo (III) en cromo (VI). (Mukherjee 1998, Outridge and Sheuhammer 1993, UNEP 1991, Richard and Bourg 1991).

Se ha comprobado que el cromo (III) y el cromo (VI) se acumulan en muchas especies acuáticas, especialmente en peces que se alimentan del fondo, como el bagre (*Ictalurus nebulosus*), y en los bivalvos, como la ostra (*Crassostrea virginica*), el mejillón azul (*Mytilus edulis*) y la almeja de caparazón blando (*Mya arenaria*) (Brigden, K., *et. Al*, 2000).

2.3.3 Normatividad Ambiental

Actualmente la Environmental Protection Agency (EPA) fija como límite en agua potable 0,100 ppm de cromo total, es decir la suma de cromo hexavalente y trivalente.

La Organización Mundial para la Salud (OMS) ha determinado como valor máximo de cromo en agua para bebida 0.05 ppm, valor que ha sido asumido por la mayoría de los países en Centroamérica, Norteamérica y la Unión Europea a excepción de Colombia y Estados Unidos en los cuales se admite como máximo 0.01 ppm.

En Colombia el Ministerio de Salud mediante el decreto No. 1594 del 26 de julio de 1984, establece dentro de los criterios de calidad admisibles para la destinación del recurso agua para uso humano y doméstico 0.05 ppm de Cr^{+6} ; para uso agrícola 0.1 ppm de Cr^{+6} , para uso pecuario 1.0 ppm y para preservación de la flora y la fauna 0.01 ppm. La resolución 1074 de octubre de 1997, por la cual se establecen estándares ambientales en materia de vertimientos, determina que la concentración máxima permisibles de cromo en los vertimientos a un cuerpo de agua y/o red de alcantarillado público es para Cromo total 1.0 ppm y para Cr^{+6} 0.5 ppm.

El cromo se encuentra en distintas concentraciones en casi todos los ecosistemas acuáticos y terrestres no contaminados, Sin embargo, en zonas relacionadas con emisiones antropogénicas, los niveles ambientales pueden exceder sobremanera las concentraciones naturales de fondo.

2.4 QUÍMICA DE LAS SOLUCIONES DE CROMO

El conocimiento de las interacciones metal – ligando es esencial, por lo tanto las propiedades de biosorción de los compuestos disueltos dependen en gran medida de su especiación en la solución. Los iones libres son usualmente más adsorbibles que las especies complejas los cuales generalmente precipitan fácilmente. Si bien el cromo existe en el medio ambiente en diversos estados de oxidación, las formas trivalentes (III) y hexavalentes (VI) son las más estables y se consideran de importancia biológica.

Los cambios en las propiedades físicas y químicas del medio acuático pueden alterar el equilibrio entre el cromo (III) y el cromo (VI) (Richard and Bourg 1991). El como (VI) es una agente fuertemente oxidante y en presencia de materia orgánica y

otras especies como ácido sulfhídrico, azufre, sulfuro de hierro, amonio y nitrito (USPHS 1997, Kimbrough *et al.* 1999), es reducido a Cr (III). Por lo general, esa forma trivalente no migra de manera significativa en los sistemas naturales sino que se precipita rápidamente y se adsorbe en partículas en suspensión y sedimentos del fondo. Esta transformación es más rápida en ambientes ácidos, sin embargo, altos niveles de Cr(VI) pueden sobrepasar la capacidad de reducción del ambiente y persistir como contaminante. Adicionalmente el Cr (III) puede ser oxidado a Cr(VI) en presencia de un exceso de oxígeno. El Cr(III) forma escasamente precipitados solubles, Cr(OH)_3 o Fe, Cr(OH)_3 , inmóviles bajo la mayoría de las condiciones ambientales (Bari and Rai 1988; Sass and Rai 1987).

Los cationes de Cr^{+3} en agua están sometidos a hidrólisis y/o reacciones de complexación, el alcance depende principalmente de la concentración total de Cr(III), del pH y del tipo de aniones presentes en la solución. El cromo exhibe diferentes tipos de equilibrio en soluciones acuosas dependiendo del pH, en la figura 1 se presentan los equilibrios químicos del Cr(III) y Cr(VI) respectivamente en función del pH del medio (SPERLING *et al.*),

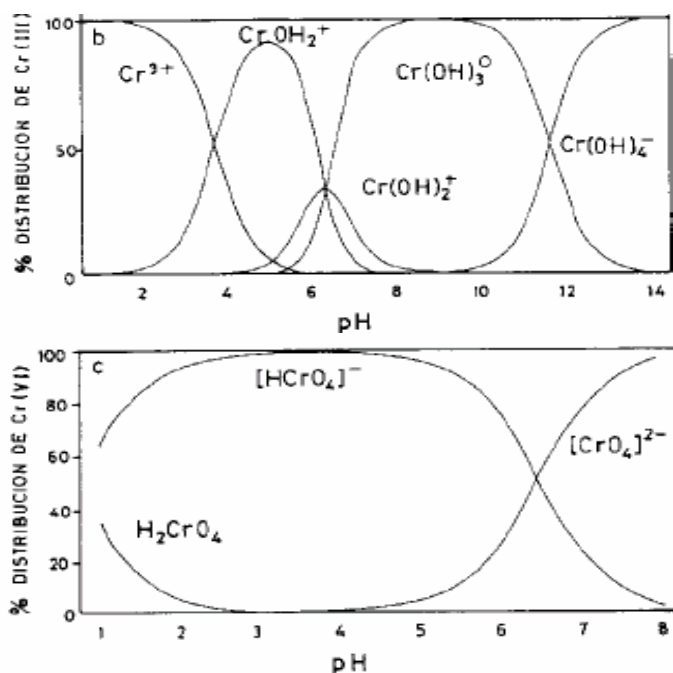


Figura 1. Equilibrio químico del Cr(III) y Cr(VI) en función del pH del medio.

El Cr(III) estará en solución ligeramente ácida como Cr^{3+} y formando sales básicas e hidróxido insoluble a pH alto.



La reacción de la hidrólisis simple de Cr^{+3} puede escribirse como:



Esta reacción genera cationes divalentes $Cr(OH)^{+2}$ y protones los cuales contribuyen al incremento de la acidez de las soluciones de Cr(III).

Si el Cr(III) está siendo tomado por la biomasa, la reacción anterior procede hacia la izquierda, destacando una reducción de los protones y por lo tanto un aumento en el pH. En contraste, si el $Cr(OH)^{+2}$ es sorbido dentro de la biomasa la reacción procede a la derecha y la solución se torna más ácida. Sin embargo el pH de la solución puede también cambiar debido a la liberación y/o captación de protones.

El valor de la constante de equilibrio de la reacción (3) ha sido reportada por Hunt (1965) de $K_h = 10^{-10.32}$ para un $pK_a = 3.82$. esto significa que a un pH de 3.8, aproximadamente, el 50% de todo el Cr(III) contenido en el sistema puede estar en la forma de $Cr(OH)^{+2}$.

El cromo (VI) se encuentra principalmente en forma soluble, usualmente asociada con el oxígeno como iones cromato CrO_4^{-2} o iones dicromato $Cr_2O_7^{-2}$. y puede ser lo suficientemente estable como para ser transportada en el medio. El Cr(VI) es un ácido diprótico con valores de pK_a de 0.8 and 6.5; así a bajo valores de pH ambientalmente relevantes, puede existir como dicromato y en medio alcalino la forma predominante es cromato, CrO_4^{2-} . Ambos oxianiones son altamente móviles y

fuertes oxidantes con potenciales de reducción (E^0) mayores de 1 V ((Mrel and Hering 1993).

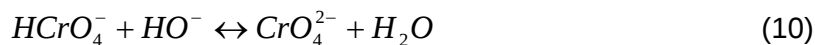
El Cr (VI) exhibe diferentes tipos de equilibrio dependiendo del pH, entre los más importantes se encuentran:



En soluciones ácidas, el equilibrio es:



El equilibrio a pH alcalino esta dado por:



A pH cercano a 8 la única especie que puede existir en solución es CrO_4^{2-} . Si el pH es cambiado, el equilibrio también cambiará. En un rango de pH entre 2 y 6 los iones $HCrO_4^-$ y $Cr_2O_7^{2-}$ están en equilibrio y a pH más bajos ($pH < 2$) se forman las especies $Cr_3O_{10}^{2-}$ y $Cr_4O_{13}^{2-}$.

2.5 TECNOLOGÍAS PARA LA RECUPERACIÓN DE CROMO

El tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados se puede realizar por métodos químicos convencionales como reducción/precipitación y neutralización o físicos como intercambio iónico, adsorción con carbón activado y nuevas tecnologías como proceso de membrana y ósmosis inversa. Los métodos químicos resultan costosos para el usuario ya que el agente activo no puede ser recuperado

para rehusarlo en sucesivos ciclos de tratamiento; además requieren la adición de reactivos y el producto final es un lodo altamente concentrado difícil de disponer. La introducción de químicos aumenta la conductividad/salinidad de las aguas mediante la producción de sulfatos solubles y cloruros, especialmente en países como Sudáfrica donde estas aguas son rehusadas muchas veces.

La dosificación de los productos químicos es una función directa de la concentración del metal en la solución y debe supervisarse de cerca las descargas diurnas. Las actividades industriales tales como operaciones de acabado metálico pueden producir efluentes muy variables en su carga del metal, dependiendo de la cantidad de trabajo.

El uso de tecnologías de membrana tiene varias desventajas importantes. Aparte del costo, las membranas no pueden resistir ciertos tipos de productos químicos y de valores de pH, y son propensas a deteriorarse en presencia de microorganismos. La compactación, el escalamiento, la corta vida de operación y su aplicabilidad sólo a bajas concentraciones de metal son algunos otros problemas que se pueden encontrar con la instalación de membranas (Kuyucak, 1997). Además se requiere de un experto para su adecuada operación y en la solución final se detectan ciertas cantidades de iones.

Las resinas de intercambio iónico han encontrado recientemente un lugar en el mercado del tratamiento de agua y de aguas residuales. Sin embargo, aparte de su costo, que puede ser prohibitivo especialmente para empresas pequeñas, las resinas son vulnerables a la oxidación por productos químicos, son afectadas por la presencia de iones magnesio y calcio en solución y son propensas a ensuciarse por los precipitados y los orgánicos (Kuyucak, 1997).

Tradicionalmente, el tratamiento de efluentes contaminados con cromo se ha realizado mediante un proceso de reducción del Cr(VI) a Cr(III), seguido de una precipitación química, sin embargo este método no es completamente factible para reducir la concentración de cromo a niveles tan bajos como los requeridos por la legislación ambiental. Las mayores deficiencias de este método son la indeseable

producción de grandes cantidades de lodos químicos, el alto costo de los químicos usados para reducir el Cr(VI), la incompleta reducción del Cr(VI) y la difícil y costosa disposición segura de los lodos tóxicos. Por su parte el intercambio iónico puede minimizar la generación de lodos pero los altos costos de las resinas han limitado su aplicación para el tratamiento de aguas residuales.

Recientemente en respuesta a estas deficiencias se ha estudiado la capacidad de algunos tipos de biomasa para secuestrar cromo, algunas de las cuales han reportado que captan más de 100 mg de cromo por gramo de sorbente (Sharma & Foster, 1994).

Sala E., 2001 reporta un $q_{max} = 68.94$ mg Cr (III)/ g de Biomasa de *Sargassum* sp. Yeoung – Sangyun, 2001 encontró para la captación de Cr (III) con el alga parda *Ecklonia* un q_{max} de 34.1 mg/g de biomasa. Solisio, C et al., 2000 reportó una acumulación de 120 mg de Cr (III)/g de biomasa viva de *Sphaerotilus natans* protonada con ácido. V. K. GUPTA et al., 2001 mostró una remoción de 14.7 mg de Cr(VI)/g de biomasa del alga verde de la especie *Spirogyra*. Sudha Bai R., 2001 demostró una captación de 47 mg de Cr (VI) / g de biomasa inactiva de *Rhizopus nigricans*

En la tabla 1 se resumen las principales tecnologías disponibles para la remoción de metales pesados.

Tabla 1. Tecnologías para la remoción de metales pesados

Tecnología	Ventajas y Desventajas
Métodos Físico – Químicos	
✓ Intercambio Iónico	• Costosas • Ineficientes cuando la concentración de los metales es muy baja • Vulnerabilidad a la oxidación por productos químicos, • Se ven afectadas por la presencia de iones magnesio y Calcio
✓ Electrólisis	• Tecnología limpia • Alto costo
✓ Osmosis inversa	• Alto Costo
✓ Tecnologías de Membrana	• Alto costo • Sensibilidad al pH y a algunos productos químicos • Propensa a deteriorarse en presencia de Microorganismos. • Compactación • Escalamiento • Corta vida de operación • Aplicable sólo a bajas concentraciones de metal
✓ Reducción/Precipitación ✓ Neutralización	• Los efluentes no alcanzan los valores admisibles por la legislación. • Generación de lodos tóxicos • Alto costo de los productos usados para la reducción • Incompleta reducción
Métodos Biológicos	
Bioacumulación: Uso de organismos vivos	• Muy rápida y eficiente para el tratamiento de soluciones diluidas • Bajo costo • Presentan una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales • Pueden sufrir envenenamiento e inactivación por altas concentraciones de metales. • Requiere de suplemento de nutrientes para mantener los cultivos.
Biosorción: uso de organismos muertos	• Eficiente para el tratamiento de soluciones diluidas • Bajo costo • No presentan problemas de toxicidad • Recuperación de la biomasa para su rehuso • Rápida saturación y el proceso es sensible al pH

2.5.1 Procesos de Biorremediación

Los métodos biológicos para recuperación de metales, se han sugerido como alternativas más económicas que las técnicas existentes de tratamiento. La biorremediación exige el uso de organismos vivos o muertos y/o sus derivados, los cuales captan iones usando ligandos o grupos funcionales situados en la superficie externa de la célula (Bolton y Gorby, 1995); Este fenómeno ha sido comparado directamente con procesos de intercambio iónico (Chang y Hong, 1994).

La biorremediación es un término aplicado genéricamente a un grupo de técnicas que utilizan procesos biológicos para la remediación de suelos y aguas. Los procesos biológicos involucran tanto bacterias, hongos y algas, como plantas superiores e incluso árboles. Además de metabolizar y degradar compuestos orgánicos, los microorganismos son capaces de absorber compuestos inorgánicos tóxicos, inmovilizándolos y pueden también inhibir y/o catalizar diversas reacciones redox, ampliándose por lo tanto su campo de aplicación.

La remoción de metales por microorganismos es conocida desde hace muchas décadas y ha recibido mayor atención en los últimos años por ser una aplicación potencial en la protección ambiental o recuperación de metales preciosos o estratégicos.

La literatura científica revela dos distintas aproximaciones, el uso de organismos vivos y el uso de biomasa no viva. Dos fenómenos distintos que requieren diferentes aproximaciones para su exploración. La **biosorción** que es la propiedad de ciertos tipos de biomasa muerta, inactiva metabólicamente, para atrapar y concentrar metales pesados de soluciones acuosas diluidas en forma pasiva y la **bioacumulación** que se da con células vivas en forma activa.

El proceso de bioacumulación depende de la actividad metabólica de la célula, la cual puede ser significativamente afectada por la presencia de los iones metálicos. La tolerancia al metal puede reflejar la habilidad de un organismo para sobrevivir en un ambiente con una alta concentración de metales o para acumular altas

concentraciones de metal sin morir. La principal limitante del uso de células vivas es que el crecimiento microbiano es inhibido cuando la concentración del metal es muy alta o cuando cantidades significantes de iones metálicos son adsorbidos por los microorganismos.

Las células muertas acumulan igual cantidad de iones de metales pesados o mayor que las células vivas, los cambios que ocurren en la estructura de la pared celular de las células después de que han sido inactivadas (secadas), afectan el proceso de una manera positiva. Para aplicaciones de remoción de metales, el uso de células de biomasa muerta puede ser preferible.

En la figura 2 se esquematizan los principios básicos involucrados en la eliminación/recuperación de metales de soluciones acuosas por biomasa microbiana o productos derivados (Cañizares R. 2000).

Para un proceso biológico económico de remediación y eliminación de metales tóxicos son esenciales las siguientes características: biomasa económica, alta capacidad para captar metales, captación selectiva del metal, métodos de desorción efectivos, reciclaje de desorbentes y uso repetido de la biomasa.

La biorremediación es una tecnología ambientalmente amigable que ofrece muchas ventajas sobre otros métodos de descontaminación de metales. Sin embargo para obtener un sistema efectivo de biorremediación es imperativo entender los mecanismos de unión entre el metal y la biomasa.

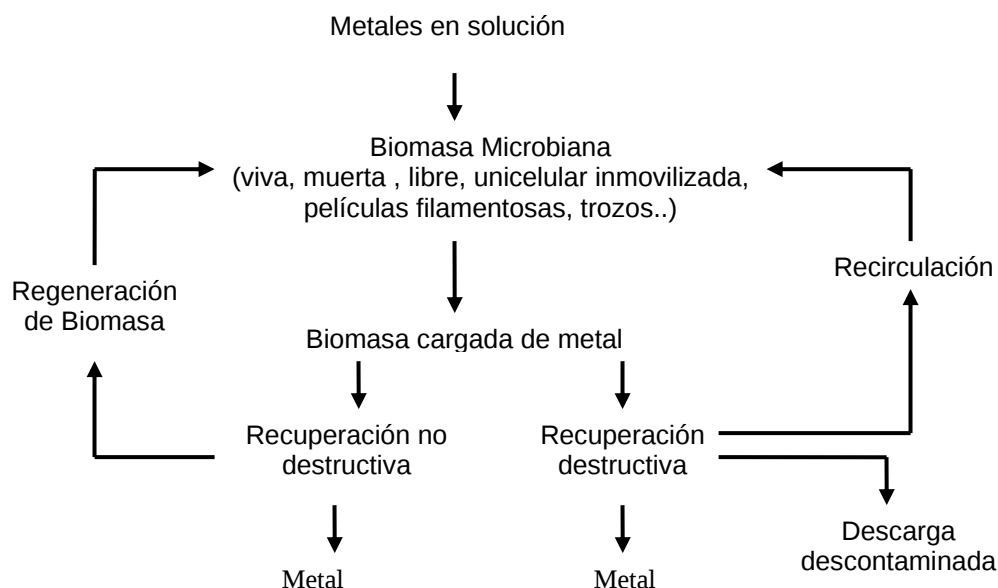


Figura 2. Principios básicos involucrados en la eliminación/recuperación de metales de soluciones acuosas por biomasa microbiana o productos derivados.

Hace más de 30 años cuando se iniciaron los primeros trabajos en biorremediación fue más por curiosidad que un proceso definido, muchos trabajadores en su mayoría microbiólogos observaron que las células microbianas tenían la habilidad de concentrar en su masa celular, metales que existían en concentraciones diluidas en ambientes acuosos.

Durante los años 70 con el incremento de la conciencia ambiental se motivaron investigaciones en nuevas y eficientes tecnologías capaces de tratar en forma económica y eficiente aguas contaminadas con metales. Estas investigaciones trajeron la biorremediación a un primer plano de interés científico como una base potencial para el diseño de nuevos procesos de tratamiento de aguas residuales y a su vez los conceptos clásicos de ingeniería química fueron traídos dentro de este esfuerzo investigativo. El equilibrio y la cinética de biosorción iniciaron a ser investigadas en una forma sistemática utilizando herramientas del campo de la adsorción tales como la adsorción con carbón activado.

Los trabajos en biorremediación continuaron en la década de los 80 y aparecieron las primeras patentes utilizando biomasa microbiana específica como bioabsorbente para el tratamiento de aguas contaminadas. Inicialmente se usó la biomasa en forma nativa pero rápidamente fueron desarrolladas técnicas para inmovilización de la biomasa; lo que demostró ser un requerimiento indispensable para el desarrollo de potenciales tecnologías basadas en la biosorción y hubo que utilizar conocimientos de la ingeniería química tradicional para el diseño de reactores.

Posteriormente las plantas piloto demostraron la aplicabilidad del proceso de biosorción como la base para los procesos de retención y recuperación de metales. También demostraron las limitaciones a nivel industrial del proceso de biosorción debido a los costos de obtener biomasa microbiana como materia prima para la producción de nuevos biosorbentes. También se encontraron problemas debido al efecto negativo de los iones en solución que disminuían la capacidad de absorción de la biomasa inmovilizada para su reutilización.

A principios de los años 90 los trabajos de investigación en el campo de la biosorción se enfocaron en un mejor entendimiento de los fundamentos de la biosorción, tales como el efecto de la competencia de iones y la selectividad, en lugar del diseño de los procesos de biosorción. A finales de los 90 e inicios de este siglo se han continuado las investigaciones fundamentales en el mejor entendimiento de los mecanismos de biosorción y los procesos de bioacumulación (M. Tsezos, 2001)..

Los mecanismos de unión de algunos metales con diversas biomasas han sido estudiados como por ejemplo la captación de Cu(II), Pb(II), Cr(III), Zn(II) y Ni(II) con tejido inactivo de *Solanum elaeagnifolium* (Rascon, A.E. et al, 2000) usando modificaciones químicas de esterilización e hidrolización de grupos carboxílicos y metil éster respectivamente, con ayuda de técnicas de espectroscopia de rayos- X (XANES y EXAFS) concluyó que el proceso ocurre a través de ligandos carboxílicos.

Yeoung – Sangyun et al., 2001, asumen un mecanismo de intercambio iónico entre los protones de los grupos carboxílicos de la biomasa *Ecklonia* sp y el Cr (III) en solución, con una captación máxima de 24.1 mg/g.

Kratochvil, D. et al, 1998, estudiaron los mecanismos de captación de Cr (III) por biomasa protonada de *Sargassum* sp. con H_2SO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, concluyendo un mecanismo de intercambio iónico entre los iones Ca^{2+} y el Cr(III).

De igual forma Jinbai y Volesky, 1998 estudiaron la biosorción de Cd con *Sargassum fluitans* protonada con formaldehído y HCl sugiriendo que el proceso está regido por una fase rápida inicial atribuida a un mecanismo de intercambio iónico entre el Cd y los protones liberados y una fase lenta debida a la difusión al interior, la rata de sorción fue menor para la biomasa protonada que para la biomasa nativa.

Kratochvil y Volesky, 1998 estudiaron la captación de Cu con biomasa saturada con Ca concluyendo que el modelo de intercambio iónico da una buena descripción del proceso de biosorción con *Sargassum*.

Jinbai y Volesky, 1998, estudiaron la biosorción de uranio con biomasa de *Sargassum* sugiriendo un mecanismo de intercambio iónico entre el uranio y los protones introducidos en la biomasa durante el pretratamiento ácido.

Figueira M. et al., 1999 investigaron los mecanismos de captación de hierro a nivel molecular con biomasa del alga parda *Sargassum fluitans* lavada con H_2SO_4 y protonada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, utilizando microscopia electrónica de Transmisión, espectroscopia dispersiva electrónica, demostrando la deposición del metal principalmente en la pared celular y sugiriendo un mecanismo de oxidación del Fe (II) y la complexación del hierro con los grupos sulfato y carboxyl.

3. BIOSORCIÓN DE CROMO

En este capítulo se describen los conceptos teóricos sobre el equilibrio del proceso de biosorción, la cinética, los posibles mecanismos y fenómenos de transferencia involucrados en la remoción de metales pesados por la biomasa así como los modelos matemáticos aplicables.

Adicionalmente se relacionan los tipos de biosorbente que se han estudiado en las últimas décadas haciendo énfasis en las algas marinas objeto de esta investigación, se menciona como evaluar el desempeño de los biosorbentes y se puntualizan las principales ventajas y aplicaciones del proceso.

3.1 EQUILIBRIO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) la cual contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, e. g. iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato estas son atraídas dentro del sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso tiene lugar hasta que se establece un equilibrio entre la cantidad de las especies del sorbato unido al sólido y la porción restante en la solución (residual, concentración de equilibrio o final C_f). El grado de afinidad del sorbente por el sorbato determina la distribución entre las fases sólida y líquida.

La calidad del sorbente está dada por la cantidad del sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada. Con este fin se determina la cantidad de metal captado (q) por el biosorbente, como la cantidad de sorbato unido por la fase sólida/ peso, volumen, etc. El cálculo del metal captado [mgMet /g de sorbente seco] está basado en el balance de materia del sistema de sorción.

La cantidad de metal unida por el sorbente se calcula con base en el balance de masa del sorbato en el sistema.

$V [L] (C_i) [mg/L]$ = es todo el sorbato en el sistema [mg]

$V [L] (C_f) [mg/L]$ = es el sorbato que quedó en la solución [mg]

La captación del sorbato en la fase sólida será la diferencia:

$$q = V (C_i - C_f) / S \text{ [en unidades de peso mg/g]} \quad (4)$$

donde:

$V [L]$; es el volumen de solución que contiene el metal en contacto con el sorbente

C_i y C_f [mg/L]; son la concentración inicial y de equilibrio (residual) del metal en la solución respectivamente. Determinadas analíticamente.

$S [g]$, es la cantidad de biosorbente, en base seca, adicionado

La captación del sorbato q puede expresarse en diferentes unidades dependiendo del propósito del ejercicio, como se aprecia en la Tabla 2.

Tabla 2. Formas de expresión de la capacidad de captación del sorbato

PROPÓSITO	UNIDADES
Evaluar procesos de ingeniería eventualmente interesados en procesos de balance de masa se acostumbra usar	Peso/ peso seco mg del metal sorbido/gramo de material sorbente (seco)].
Considerar el volumen del reactor (columnas de lecho empacado). Aunque el volumen de la porosidad (vacíos) puede presentar una complicación en comparaciones cuantitativas del desarrollo de la biosorción.	volumen [mg/L].
Estudios sobre la estequiometría del proceso, grupos funcionales y mecanismos de unión.	Base molar o carga equivalente/peso o volumen del sorbente. $Mmol/g = q (mg/g) / \text{peso molecular}$ $Meq/g = q (mg/g) / \text{valencia del ion}$

Estas unidades son relativamente fáciles de convertir. El único problema puede surgir con la conversión peso a volumen del sorbente. Para interpretaciones científicas, se prefiere la base de peso seco del material sorbente.

3.2 MECANISMOS Y FENÓMENOS DE TRANSFERENCIA

La comprensión del fenómeno de biosorción es muy compleja y requiere un estudio tanto de la química de los iones metálicos en solución (pH, T, aniones o ligandos en solución) como de los mecanismos de captación del metal (Wilde EW, Benemann JR. 1993. Veglio F, Beolchini F, Gasbarro A 1997). Un conocimiento exacto de los mecanismos de biosorción y la influencia de los principales factores permitirán la optimización de las condiciones de operación en las fases de captación del metal y regeneración de la biomasa (F. Pagnanelli, M. Petrangeli Papini, M. Trifoni, L. Toro, F. Veglio, 2000).

Los fenómenos de biosorción se caracterizan por la retención del metal mediante una interacción fisicoquímica del metal con ligandos pertenecientes a la superficie celular. Esta interacción se produce con grupos funcionales pertenecientes a partes de moléculas componentes de la pared celular, como grupos carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato, sulfonatos y sulfidrilo de los lípidos y proteínas y polisacáridos localizados en la superficie de la célula (Figura 3).

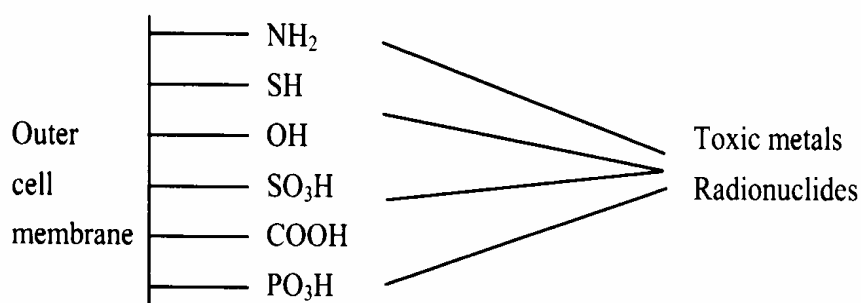


Figura 3. Sitios de biosorción de metales tóxicos (Gazsó L., 2001)

Es un mecanismo de cinética rápida que no presenta una alta dependencia con la temperatura y en muchos casos puede estudiarse en detalle mediante la construcción de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich (G. Cetinkaya Dönmez, Z. Aksu , Öztürk , T. Kutsal. 1999; Daniel Schmitt, Andreas Muè Ller, Zsuzsa Csögör, Fritz H. 2001)..

La biosorción involucra la suma de todas las interacciones pasivas de la pared celular con los iones metálicos, que se inicia con la difusión de los iones metálicos en la superficie de la célula (Hughes and Poole, 1989). Una vez los iones del metal han sido difundidos a la superficie de la célula, son unidos a sitios que exhiben alguna afinidad por el metal. Este paso contiene un gran número de procesos de acumulación pasiva en dónde pueden ocurrir reacciones de adsorción, intercambio iónico con grupos funcionales en la superficie de la célula y reacciones de complejación en la superficie.

Aunque no todos los biosorbentes potencialmente aplicables han sido aun sistemáticamente examinados, existe evidencia que identifica el intercambio iónico como el principal mecanismo de la biosorción de metales. Recientes estudios revelan que la captación de metales divalentes por biomasa de algas (Crist R. H., Martin J. R., Carr D., Watson J. R., Clarke H. J. and Crist D. R. 1994; Schiewer S., Fourest E., Chong K. H. and Volesky B. 1995) y por hongos filamentosos (Treen-Sears M. E., Volesky B. and Neufeld R. J. 1984; Fourest E. and Roux J. C. 1994) están acompañados por una liberación de las especies iónicas del biosorbente.

3.2.1 Mecanismo de adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual una sustancia es atraída por la superficie de otra por un periodo mas o menos corto. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "sorbato" y la fase adsorbente se llama "sorbente". Según que la atracción entre el sorbato y el sorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química, cabe distinguir tres tipos de adsorción:

- ✓ La adsorción del primer tipo cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie, para luego ser intercambiados por iones de la misma carga. Para dos sorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción.
- ✓ La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van del Waals se llama generalmente adsorción física. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con carbón activado se considera de naturaleza física.
- ✓ Si el sorbato sufre una interacción química con el sorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el sorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del sorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

La principal distinción entre adsorción física y cambio iónico es que las ecuaciones que describen la sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no. Las ecuaciones para el cambio iónico tienen en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio.

En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas. El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. Cuanta mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida.

3.2.1.1 Modelamiento del proceso de adsorción

El proceso de sorción tiende a ser exotérmico y el rendimiento de la sorción puede variar con la temperatura, por consiguiente se requiere un proceso de sorción a temperatura constante. La biosorción no es necesariamente tan fuertemente exotérmica como otras reacciones de adsorción física. El rango de temperatura para las aplicaciones de biosorción es considerado relativamente angosto entre 10 y 70°C (Volesky B.,999).

Las isothermas de adsorción son gráficas que representan la capacidad de sorción (q) en función de la concentración de equilibrio del sorbato residual que permanece en la solución (C_f) cuya expresión general es: $q = K_d C_f$

Donde K_d se llama constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición.

Esta simple relación puede ser expresada de varias formas como se presenta en la Figura 4, cuando la isoterma no es lineal, hay otras aproximaciones para describir la distribución entre el sólido y la disolución. Las más utilizadas son las de Freundlich y Langmuir.

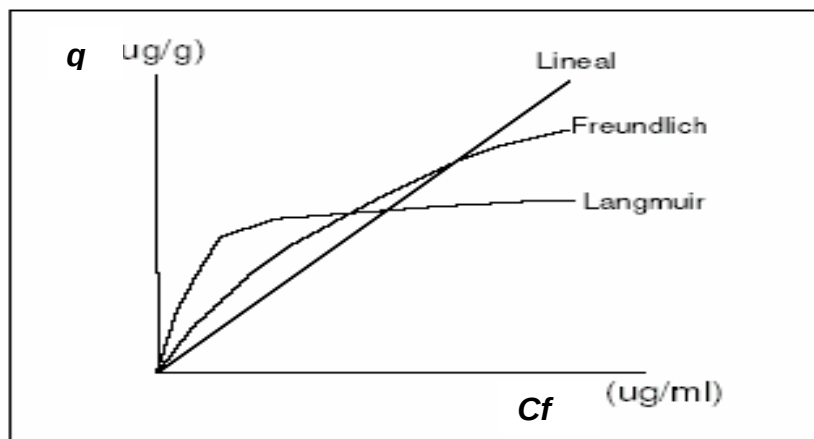


Figura 4. Formas de las Isotermas de Adsorción

Las isotermas de sorción pueden ser expresadas matemáticamente. Esto fue hecho alrededor de los años 1900s por Langmuir y Freundlich quienes estudiaron la adsorción con carbón activado.

La isoterma de **Langmuir es de forma hiperbólica**

$$q = q_{\max} \frac{bC_f}{1 + bC_f} \quad (5)$$

Donde:

$q_{\max}$ es el máximo sorbato captado bajo las condiciones dadas [mg/g];

b es un coeficiente relacionado con la afinidad entre el sorbente y el sorbato

La forma lineal de la isoterma de Langmuir está dada por:

$$\left(\frac{q}{C_f} \right) = bq_{\max} - bq \quad (6)$$

y se puede graficar $(1/q)$ vs $(1/C_f)$ o (C_f/q) vs C_f

La isoterma de Langmuir (1918) considera la absorción como fenómeno químico. Fue primero examinada teóricamente en la adsorción de gases en superficies sólidas. La constante de Langmuir $b = 1/K$ relaciona la energía de la adsorción con la ecuación de Arrhenius. Cuanto mayor sea b , menor es K y mayor la afinidad del sorbente por el sorbato; q puede también interpretarse como el número total de los sitios de unión que están disponibles para la biosorción y q_{max} como el número de sitios de unión que están ocupados por el sorbato a una concentración C_f .

Aunque el modelo de Langmuir no vierte ninguna luz en los aspectos mecánicos de la sorción, proporciona información de la capacidad de captar y es capaz de reflejar el comportamiento general del proceso de sorción en el equilibrio.

Langmuir (1918), basándose en la rapidez con que las fuerzas intermoleculares disminuyen al aumentar la distancia, supuso que las capas adsorbidas no deben tener un espesor mayor que el de una molécula y por lo tanto la sorción se restringe a un monocapa. En la actualidad esta opinión se admite generalmente para la quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas.

La isoterma de **Freundlich es una relación exponencial**:

$$q = kC_f^{1/n} \quad (7)$$

Donde

k y n son las constantes de Freundlich. (n es generalmente mayor que la unidad).

k es una constante empírica que proporciona una indicación de la capacidad de adsorción de la célula.

$1/n$ es una constante empírica relacionada con la intensidad de la adsorción.

Cuya forma lineal es: $\text{Log } q = \text{log } k + 1/n \text{ log } C_f \quad (8)$

La relación de Freundlich es una ecuación empírica. No indica una capacidad finita de captación del sorbente y puede entonces sólo ser razonablemente aplicada en rangos de concentración C_f entre bajos e intermedios. Si embargo es más fácil para manejar matemáticamente en cálculos más complejos como el modelamiento del comportamiento dinámico de una columna.

El modelo de Langmuir se ha utilizado en forma empírica más a menudo puesto que contiene dos útiles y fácilmente imaginables parámetros ($q_{\max}$ y b) los cuales son entendibles puesto que reflejan las dos características más importantes del sistema de sorción (Holan, Z.R. and Volesky, B. 1994.; Holan, Z.R., Volesky, B. and Prasetyo, I. 1993; Volesky, B. 1994; Volesky, B. and Holan, Z.R. 1995.)

Otras relaciones de isothermas de sorción como las enumeradas en la Tabla 3, están apareciendo en la literatura, sin embargo no reflejan los principios fisicoquímicos esenciales del proceso de sorción, los cuales en la mayoría de los casos pueden no estar bien entendidos. Para propósitos prácticos, son modelos matemáticos ajustados del fenómeno capaces de describir la relación (q) versus (C_f) observados experimentalmente. Sin embargo ninguno de estos modelos puede ofrecer pistas importantes en cuanto al mecanismo de sorción, ni son sensibles a variables de proceso externas (como p.ej. pH, la fuerza iónica, etc.).

Mientras que el modelo de adsorción de Langmuir es válido para una adsorción en una simple capa, las isothermas de adsorción del modelo de BET reflejan la adsorción en múltiples capas. Ambas ecuaciones están limitadas por la asunción de energías uniformes de adsorción en la superficie y se pueden deducir de consideraciones cinéticas o de la termodinámica de la adsorción (Adamson, A.W. 1967. Brunauer, S., Emmet, P.H. and Teller, E. 1938. Langmuir, I. 1918).

Tabla 3. Modelos de adsorción para un solo componente, frecuentemente usados

Isoterma	Ecuación	Observaciones	Ref
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$q = \frac{BQC_f}{(C_s - C_f) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C_f}{C_s} \right) \right]}$	C_s es la constante de saturación del soluto B es una constante relacionada con la energía de interacción con la superficie Q es el número de moles del soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en forma completa en la monocapa de la superficie.	Brunauer (1938)7
Dubinin-Radushkevich (DR)	$\ln q = \ln q_m - B E^2$	B es una constante relacionada con la energía de porción E es el potencial de Polanyi $E = RT \ln(1 + 1/C_f)$	Dubinin, (1947)8
Radke-Prausnitz	$\frac{1}{q} = \frac{1}{aC_f} + \frac{1}{bC_f^\beta}$	Expresión empírica simple que usa tres parámetros	Radke & Prausnitz (1972)5
Combinación Langmuir-Freundlich]	$q = \frac{bq_{\max} C_f^{1/n}}{1 + bC_f^{1/n}}$		Sips, 1948
Reddlich-Peterson	$q = \frac{aC_f}{1 + bC_f^n}$	Es una aproximación de Freundlich a altas concentraciones	Jossens et al., 1978

3.2.2 Mecanismo de Intercambio Iónico

En el intercambio iónico, especies de tipo molecular con cargas positivas (cationes) o negativas (aniones) que existen en la solución reemplazan iones no semejantes con el mismo tipo de carga dentro del sólido.

El fenómeno de intercambio iónico surge de la capacidad de adsorción de las superficies de las partículas sólidas, las cuales tienen su superficie cargada eléctricamente y cuando están en contacto con una solución, su carga provoca que iones de carga opuesta, presentes en la solución se concentren en la interfase solución-sólido. La causa del intercambio obedece a que los iones en la superficie lo están muy débilmente (iones lábiles) de modo que pueden ser fácilmente reemplazados por otros iones, conservándose la carga. Se trata de un fenómeno regulado por un equilibrio dinámico entre los iones adsorbidos y los de la solución.

Para que tenga lugar el intercambio iónico, los iones deben moverse de la disolución al sólido y viceversa. Este movimiento se conoce como proceso de difusión. La difusión de un ion está en función de su dimensión, carga electrostática, la temperatura y también está influenciada por la estructura y tamaño de poro de la matriz. El proceso de difusión tiene lugar entre zonas de distinta concentración de iones, de más concentrado a menos, hasta que tengan la misma concentración.

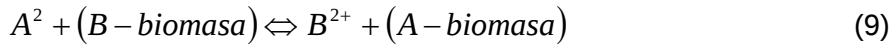
En general, la fuerza de enlace de los cationes depende de su valencia, tamaño efectivo e hidratación y de las características del sorbente. En principio, los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre la superficie sólida cargada; en la práctica, sin embargo, el radio hidratado determina la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado. La hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico.

Por otra parte, los iones multivalentes se concentran en la doble capa preferentemente sobre los monovalentes. Es decir, los iones divalentes son adsorbidos más fuertemente que los monovalentes. Esta selectividad, que favorece la adsorción de cationes de mayor

carga, decrece con el incremento de la fuerza iónica en la solución, mientras que la dilución favorece la retención de los iones de mayor carga.

La modificación del pH, altera la superficie de carga variable de la biomasa y por tanto el equilibrio inicial, evolucionando el sistema en la búsqueda de una nueva estabilidad. Cuando se estudian las reacciones de intercambio iónico (catiónico), se asume que existe un equilibrio entre la solución y el adsorbente en todo momento y que los efectos de dispersión-difusión son insignificantes. Las reacciones de intercambio catiónico están basadas en el principio del equilibrio termodinámico entre iones en solución y en la fase adsorbida.

Un sistema de intercambio iónico binario que contiene iones metálicos divalentes A y B puede ser descrito por la siguiente ecuación de intercambio.



La correspondiente constante de equilibrio es definida como:

$$K_{AB} = \frac{q_A C_B}{q_B C_A} \quad (10)$$

El valor de la constante de equilibrio puede ser determinada de la pendiente de la gráfica. La capacidad de captación total Q (meq/g de peso seco de biosorbente) esta dada por la densidad de los grupos funcionales en el sorbente y la ecuación (15) puede expresarse como:

$$\frac{q_A}{Q} = \frac{1}{1 + \frac{C_B}{K_{AB} C_A}} = \frac{1}{1 + \bar{k} C_B} \quad (11)$$

Donde:

$$\bar{k} = \frac{1}{K_{AB} C_A}$$

La ecuación (17) puede ser transcrita usando las siguientes variables adimensionales.

$$x_B = \frac{C_B}{C_o} \quad x_A = \frac{C_A}{C_o} \quad y_A = \frac{q_A}{Q}$$

Resultando la siguiente ecuación que representa la isoterma de intercambio iónico binario para el sistema.

$$y_A = \frac{1}{1 + \frac{x_B}{K_{AB} x_A}} \quad (12)$$

La captación tipo Langmuir o Freundlich asume sitios libres, no intercambio iónico. En el modelamiento matemático del fenómeno, la ecuación de Langmuir y la constante de intercambio iónico para la unión de un ión metálico M (por simplicidad aquí un ion monovalente) reemplaza un protón H en un sitio de acomplejamiento B y se relacionan como se observa en la Figura 5.

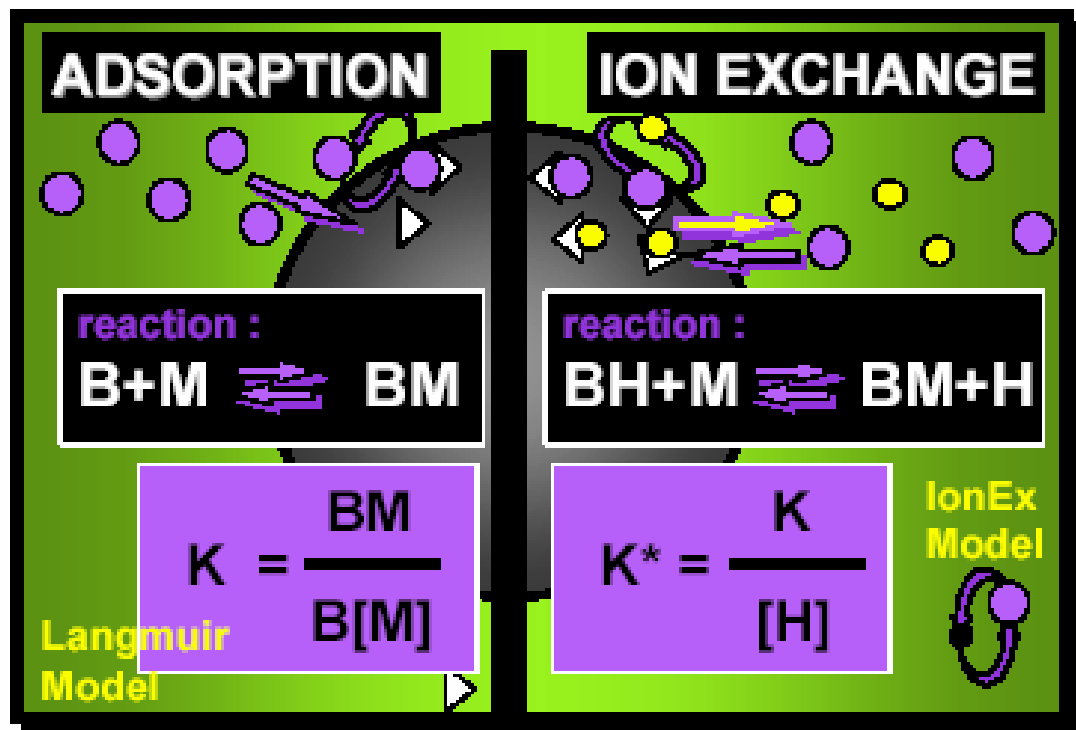


Figura 5. Relaciones de las constantes de equilibrio del modelo de Langmuir e Intercambio iónico.

Las diferencias entre los dos modelos pueden ser especialmente pronunciadas a bajas concentraciones del ion metálico (Crist, R.H., Martin, J.R., Carr, D., Watson, J.R., Clarke, H.J. and Crist, D.R. 1994).

La aproximación de intercambio iónico es probablemente algo más cercana a la realidad que el modelo simple de Langmuir, pero tampoco satisface totalmente la asunción del número constante de sitios libres. Puede ser razonable para un sistema de pH constante pero no puede sostenerse para los sistemas con pH variable.

La capacidad del intercambio catiónico tiende a aumentar con el aumento del pH cerca del punto isoeléctrico.

3.3 CINÉTICA DE SORCIÓN

Para evaluar la rata que controla el proceso se pueden utilizar modelos cinéticos de primer y segundo orden:

La expresión de la rata de primer orden de Lagergren basada en la capacidad del sólido, está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad} (q_{eq} - q) \quad (13)$$

Donde q_{eq} y q en (mg/g) son la cantidad de metal sorbido por el biosorbente en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente y $k_{1,ad}$ es la constante de velocidad de biosorción de primer orden (min^{-1}). Después de integrar bajo las siguientes condiciones límite para $t=0$, $q=0$ y para $t=t$, $q=q$ la ecuación (20) queda:

$$\log(q_{eq} - q) = \log q_{eq} - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (14)$$

Una línea recta de la gráfica **$\log (q_{eq} - q)$** contra **t** sugiere la aplicabilidad de este modelo cinético. Para ajustar la ecuación (21) a los datos experimentales, se debe conocer la capacidad de sorción de equilibrio, q_{eq} . En muchos casos q_{eq} es desconocida y como la adsorción tiende a ser demasiado lenta la cantidad sorbida sigue siendo más pequeña que la cantidad de equilibrio. Por esta razón es necesario obtener la capacidad real de sorción en el equilibrio q_{eq} , extrapolando los datos experimentales $t = \infty$ ó usar un método de prueba y error. Además, en la mayoría de los casos la ecuación de primer orden de Lagergren no se ajusta bien para el rango completo del tiempo de contacto y generalmente aplicable sobre los 20-30 minutos iniciales del proceso de sorción (Daniel S., Andreas M., Zsuzsa C., Fritz H.2000, Zümriye A., Sevilay T., 2000)

La pseudo ecuación de segundo orden también se basa en la capacidad de adsorción de la fase sólida. Contrario al otro modelo, predice el comportamiento sobre la gama entera de la adsorción y está de acuerdo con un mecanismo de adsorción donde la velocidad es el paso controlante. Si la velocidad de sorción es un mecanismo de segundo orden, la velocidad cinética de quimisorción se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad} (q_{eq} - q)^2 \quad (15)$$

Donde $k_{2,ad}$ es la constante de velocidad de biosorción de segundo orden (g/mg.min), para las condiciones $t=0$, $q=0$ y $t=t$, $q=q$ la forma integrada de la ecuación (22) se convierte en:

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

Si la cinética de segundo orden es aplicable, la gráfica **t/q** contra **t** de la ecuación (23) da una relación lineal de la cual q_{eq} y $k_{2,ad}$ pueden ser determinadas de la pendiente y el

intercepto de la (Daniel S., Andreas M., Zsuzsa C., Fritz H.2000, Zu'mriye A., Sevilay T., 2000)

3.4 TIPOS DE BIOSORBENTES

La evaluación de la capacidad de captar metales de algunos tipos de biomasa ha ganado interés desde 1985 (Volesky B, Holan ZR ,1995). Existen potentes biosorbentes fácilmente disponibles los cuales han sido estudiados por su capacidad de captar metales y su disponibilidad de uso. Estos incluyen bacterias (Strandberg et al., 1981; Scott and Karanjkar, 1992; Sag and Kutsal, 1995), hongos (Tobin et al., 1984; Huang et al., 1991; Fourest et al., 1994), levaduras (Huang et al., 1990; Volesky et al., 1993), algas de agua fresca (Crist et al., 1981; Ozer et al., 1994), algas marinas (Holan et al., 1993; Chong and Volesky, 1995; Fourest and Volesky, 1996; Matheickal and Yu, 1996; Matheickal et al., 1997, 1999) y otros (Freer et al., 1989; Deshkar et al., 1990; Schneider et al., 1995).

Uno de los principales factores ha considerar para seleccionar la biomasa con fines de limpieza, es la disponibilidad de la misma. La economía de la remediación ambiental dicta que la biomasa debe venir de la naturaleza o debe ser un material de desecho. Algunos biosorbentes pueden atar y recoger una amplia gama de metales pesados sin ninguna prioridad específica, mientras que otros son selectivos para ciertos tipos de metales [Hosea M, Greene B, McPherson R, Henzl M, Alexander MD, Darnall DW (1986), Volesky B, Kuyucak N (1988)].

Al elegir la biomasa para experimentos de biosorción de metales, su origen es un factor importante a considerar. La biomasa puede venir (i) de desechos industriales que se deben obtener gratuitamente; (ii) organismos fácilmente disponibles en grandes cantidades en la naturaleza; y (iii) organismos de crecimiento rápido, cultivados o propagados especialmente para propósitos de biosorción. La rentabilidad es la atracción principal de la biosorción de metales.

No solo la biomasa microbiana es utilizada en forma directa, los biosorbentes derivados de procesos simples pueden ser más económicos para la aplicación de procesos de remoción de metales en forma económica. Si por alguna razón los productos del proceso

de fermentación no están disponibles los biosorbentes podrían ser producidos usando técnicas relativamente sencillas y económicas para la propagación de los cultivos. Algunos microorganismos presentes en fuentes fácilmente disponibles y baratas tales como aguas residuales industriales ricas en carbohidratos, que plantean a menudo problemas de contaminación, tales como industrias del alimentos, lecherías y almidón, pudieran ser utilizados convenientemente. Por el contrario, los costos de biosorbentes producidos especialmente podrían ser más altos y afectar negativamente la economía total de su uso [Regine H. S. F. Vieira¹ Boya Volesky].

En vista del número de tipos de biomasa y el número de metales de interés, multiplicado por el número de parámetros experimentales o de proceso, la tarea de la prospección para los nuevos y potencialmente factibles biosorbentes de metales tiene un alcance muy amplio.

En general la capacidad de captar metales varía significativamente para diferentes tipos de biomasa estudiadas. Para iones de metales pesados divalentes los valores reportados para biomasa de bacterias varían de 0.05 a 0.2 mmol/g; para hongos y levaduras de 0.2 a 0.5 mmol/g; para algas de agua fresca de 0.5 a 1.0 mmol/g y para algas marinas 1.0 a 1.5 mmol/g. Entre estos valores, la capacidad de la biomasa de algunas pocas especies de algas marinas, comúnmente conocidas como algas pardas, fue mucho mayor que para otros tipos de biomasa, carbón activado y zeolitas naturales, llegando a ser comparables con resinas sintéticas de intercambio iónico (Matheickal et al. 1997).

La pared celular de la biomasa contiene compuestos químicos con sitios capaces de secuestrar pasivamente metales. Numerosos grupos químicos contribuyen a la biosorción de metales en diferentes organismos como algas y bacterias o por moléculas como biopolímeros. Estos grupos abarcan el oxidrilo, el carbonilo, carboxilo, sulfidrilo, tioeter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazole, fosfonato y los grupos fosfodiéster. La importancia de cualquier grupo dado para la biosorción de cierto metal por cierta biomasa depende de factores como el número de sitios en el material biosorbente, la accesibilidad a los sitios, el estado químico del sitio (p. ej. disponibilidad), y la afinidad entre sitio y metal (p. ej. fuerza de unión). El grado al cual el sitio puede ser usado por un metal dado depende de su fuerza de unión y concentración comparando con el metal que ocupa el

sitio. Para la unión electrostática del metal, un sitio está sólo disponible si el metal es ionizado. [Regine H. S. F. Vieira¹ Boya Volesky].

3.4.1 Algas marinas

Las algas marinas tienen grandes ventajas para el proceso de biosorción, porque su estructura macroscópica ofrece una base conveniente para la producción de partículas biosorbentes disponibles para el proceso.

Las algas marinas son organismos fotosintéticos que sin embargo no están catalogados como vegetales verdaderos, viven y crecen constantemente en la zona costera ínter y submareal (entre y bajo el nivel de las mareas respectivamente) hasta los 20 o 30 metros de profundidad y tienen altas tasas de crecimiento y renovación anual, lo que las hace un recurso natural renovable de gran importancia.

Son cosechadas en muchas partes del mundo como alimento y para la obtención de productos como agares, carragenos y alginatos que pueden ser empleados como espesantes; su cultivo ya excede los 3 millones de toneladas anuales y las cosechas potenciales son estimadas en 2.6 millones para algas rojas y 16 millones para algas pardas. Por lo que están fácilmente disponibles en grandes cantidades para el desarrollo de materiales biosorbentes altamente efectivos. Sin embargo considerando el gran número de especies de macroalgas identificadas hasta ahora, solo unas pocas han sido estudiadas por sus propiedades para captar metales pesados. La mayor parte de estos estudios son limitados a los géneros *Ascophyllum* and *Sargassum* (Holan Z. R., Volesky B. and Prasetyo I. 1993. Chong K. H. and Volesky B. 1995. Fourest E. and Volesky B. 1996), los cuales revelan un interesante potencial asociado con ciertas especies de algas como *Ascophyllum nodosum*, *Sargassum baccularia*, *Sargassum natans*, *Sargassum fluitans*, *Ecklonia radiata*, *Ecklonia maxima* y *Durvillaea potatorum* (Jose T. Matheickal, Qiming Yu and Gavin M. 1999; Pairat Kaewsarn, Qiming Yu, 2001).

En la Tabla 4 se presentan algunas especies que tienen una capacidad de captación de metales comparable con resinas de intercambio iónico comerciales sintéticas.

Tabla 4. Biomasa y resinas con su capacidad de captar metales *

Tipo de biomasa	Capacidad Biosorbente (meq/g)
<i>Sargassum</i> sp.	2 – 2.3
<i>Ascophyllum</i> sp.	2 – 2.5
<i>Eclonia radiata</i>	1.8 – 2.4
<i>Rhizopus arrhizus</i>	1.1
<i>Peat moss</i>	4.5 – 5.0
Resinas comerciales	0.35 – 5.0

* Kratochvil and Volesky, 1998

3.4.1.1 Composición de las Algas Pardas

Las algas pardas poseen una alta capacidad para atrapar metales en la cual la pared celular juega un papel importante. Esto debido a la presencia de grupos sulfatos y carboxilos en los polisacáridos de la pared celular, los cuales pueden actuar como sitios de unión para los metales (S. Schiewer, M.H. Wong, 2000). El alginato es el principal polisacárido responsable de la sorción de metales en las algas pardas, compuesto por ácido manurónico y ácido gulurónico y sus sales cálcica, magnésica y de metales alcalinos en varias proporciones. Estos polisacáridos son producidos por las interacciones entre el ácido algínico y elementos alcalinos del agua del mar y constituyen un eficiente intercambiador de iones. En el alga parda, el alginato constituye cerca del 10±40% del peso seco del alga (Percival, E., McDowell, R.H., 1967.). Para el *Sargassum* el contenido de alginato está entre un 17% y un 45% según reportan Chapman V.J., 1980 y Fourest and Volesky, 1993, el cual corresponde a 0.85±0.25 meq/g de grupos carboxílicos por peso seco.

La pared celular de las algas juega un papel importante en la unión del metal e indican la diferencia entre las principales clases de algas. La pared celular de las algas pardas contiene alginatos, fucoidan y celulosa como se esquematiza en la Figura 6. la cual es muy porosa y fácilmente permeable a especies iónicas pequeñas, su forma y estructura física rígida hacen su aplicación en el proceso de biosorción particularmente conveniente (T. A. Davis, B. Volesky , R. H. S. F. Vieira 2000).

Es también interesante notar que la membrana celular de la mayoría de las algas es permeable a moléculas neutras pero no a iones. Además de la porosidad de la estructura

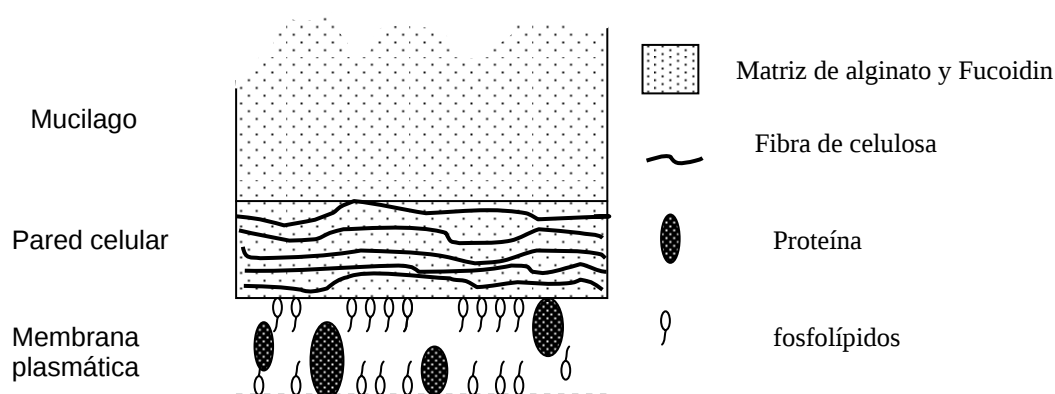


Figura 6. Estructura de la pared celular de las algas

de la pared celular los constituyentes de las células de las algas pueden proveer una serie de ligandos químicos, grupos funcionales de unión para captar iones metálicos. Las diferencias en los constituyentes de la célula y en la composición y estructura de la pared celular de diferentes especies de algas pueden servir como base para secuestrar en forma selectiva muchas especies metálicas.

Los alginatos son macromoléculas lineales cuyas unidades monoméricas son los ácidos urónicos (azúcares donde el grupo CH_2OH del C6 ha sido reemplazado por un grupo COOH), una de las unidades deriva de la D- manosa y se llama ácido D- manurónico (M) la otra es su epímero en C5, el ácido L- gulurónico (G), si bien estos monómeros solo difieren en la configuración del C5, hay una enorme diferencia entre ellos, ya que las conformaciones espaciales son diferentes lo que provoca una gran diferencia estructural

entre los bloques poliédricos, si bien los ácidos algínicos son copolímeros lineales de ambos ácidos por formación de enlaces glucosídicos (1-4), no todos son iguales.

Los alginatos poseen distintas proporciones de monómeros gulurónicos y manurónicos distribuidos de diferentes formas, la relación porcentual entre estos ácidos manurónico / gulurónico varían de un extracto a otro, oscilando entre 0,4 a 2,4 y determinan las propiedades del polímero. La principal propiedad que depende de esta distribución es la capacidad de formar geles con cationes polivalentes con los cuales reacciona en forma cruzada como con el calcio, el cual se ubica en los espacios formados entre los bloques de ácido gulurónico, estructura conocida como “caja de huevo” (Figura 7). Esto depende principalmente de la especie de alga, y en menor grado de la madurez del alga y del área de cosecha.

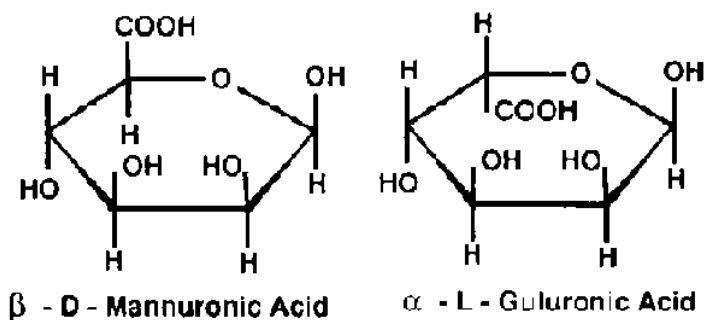


Figura 7. Fórmulas clásicas de las dos unidades monoméricas del ácido algínico.

La llamada fórmula de silla que se ilustra en la Figura 8, permite ver en forma más clara el arreglo tridimensional de las moléculas:

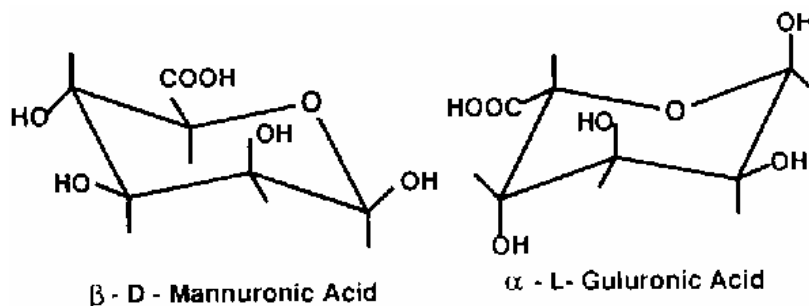


Figura 8. Fórmulas en formas de silla

Las algas pardas también poseen entre el 5 – 20% del polisacárido fucoidan de matriz sulfatada y cerca del 40% de los cuales son ésteres sulfato. Fourest and volesky 1996, reportan 0.27 mequiv/g de grupos sulfato. El alginato y el fucoidan son conocidos por sus propiedades para unir metales por intercambio iónico con los iones metálicos (Haug and Smidsrod, 1970).

El contenido de proteína del alga parda es menor del 30% para el *Sargassum* es del 10% equivalente aproximadamente a 0.17 meq/g de los grupos carboxílicos. Esto significa que en el alga parda los grupos carboxílicos del alginato son más abundantes que los grupos carboxilo o amino de la proteína y son por lo tanto los principales sitios de unión. Los grupos sulfato aparecen como de importancia secundaria (S. Schiewer, M.H. Wong. 2000).

Tanto los grupos carboxilo como sulfato son ácidos, a pH bajos ellos serán protonados y se volverán menos aprovechables para la unión de metales, lo que explica porque la unión de muchos metales se incrementa con el aumento del pH (Greene et al., 1987; Ramelow et al., 1992). La competencia entre protones e iones metálicos por los mismos sitios de unión de los grupos carboxilo y/o sulfato han sido descrita por un modelo de isoterma de biosorción sensible al pH que permite la predicción del efecto del pH sobre la unión del metal y la cantidad de protones unidos (S. Schiewer, M.H. Wong. 2000). Puesto que en la deprotonación los grupos carboxilo y sulfatos son cargados negativamente ellos pueden atraer electrostáticamente cualquier catión. Las partículas de biomasa de algas pueden tener una carga total negativa la cual se incrementa con el aumento del pH como más sitios son deprotonados. Puesto que las partículas de las algas son grandes comparadas con el grosor de la doble capa eléctrica, la carga negativa de la biomasa será equilibrada completamente dentro de la partícula (S. Schiewer, M.H. Wong. 2000).

Además de su abundancia y la capacidad para secuestrar iones metálicos, la biomasa de *Sargassum* es sobre todo conveniente para el proceso de biosorción porque su contenido de polisacáridos no es fácilmente lixiviables como para otras algas pardas usadas comercialmente como fuente de alginatos. Las propiedades de intercambio iónico de ciertos polisacáridos naturales han sido estudiadas detalladamente y está bien

establecido que iones bivalentes metálicos intercambian iones con iones de los polisacáridos como el ácido algínico.

Las algas pardas tienden en particular a secuestrar metales pesados. Aderhold D and William C.J. estudiaron la eficacia de tres especies de algas *Ecklonia máxima*, *Lessonia flavicans* y *Durvillea potatorum* en la sorción de cobre, níquel, zinc, plomo y cadmio. Ellos encontraron que las tres especies secuestran iones metálicos de la solución. *L. flavicans* fue la más pobre en la remoción de iones plomo; *D. potatorum* dio la más baja concentración residual de metales en la mayoría de los casos; *E. máxima* liberó menos alginatos durante la experimentación y mostró una relativamente alta capacidad de remoción de iones metálicos. Una tendencia constante para las tres clases de biomasa, en términos de captación de iones metálicos, fue que el cadmio fue el más efectivamente secuestrado, seguido por cobre y níquel.

La afinidad por los metales puede ser manipulada con el pretratamiento de la biomasa para saturar los sitios activos de sorción con diferentes metales ligeros. Volesky, Weeber and Vieira trabajaron extensivamente con uno de los mejores tipos de biomasa para sorción de metales, el *Sargassum*. Ellos compararon tres especies diferentes de biomasa no viva de *Sargassum* para sorción de Cd y Cu de soluciones acuosas, usando isotermas de sorción experimentales.

La captación de Cd a un pH óptimo de 4.5 fue $q_{\max} = 87$ mg Cd/g para *Sargassum vulgare*, 80 mg Cd/g para *S. fluitans*, y 74 mg Cd/g para *S. filipendula*. La respuesta de Cu en pH 4.5 fue = 59 mg Cu/g para *S. vulgare*, 56 mg Cu/g para *S. filipendula*, y 51 mg Cu/g para *S. fluitans*.

3.5 DESEMPEÑO DE LA BIOSORCIÓN

El desempeño de los materiales sorbentes, a menudo necesita ser comparado. El caso más simple es cuando hay solamente una especie del sorbato en el sistema. La comparación del desempeño de la sorción con un simple sorbato es mejor basada en la curva de la isoterma de sorción para un simple sorbato.

La comparación de dos o más sorbentes debe ser hecha siempre bajo las mismas condiciones. Estas pueden ser restringidas por los valores ambientales en los cuales se lleva a cabo la biosorción (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.) estas no necesariamente deben ser ampliamente ajustadas. Puesto que las isotermas podrían variar con el pH es importante comparar el desempeño de la sorción bajo un mismo pH.

El desempeño del sorbente se refiere a la capacidad de captación (q). Los sorbentes pueden ser comparados por sus respectivos valores de q_{max} calculados de la gráfica de la isoterma del modelo de Langmuir. Esta aproximación es factible si existe la meseta característica del desempeño de la sorción q_{max} . Un buen sorbente debe ofrecer una alta capacidad de sorción q_{max} .

Sin embargo, también es deseable una alta afinidad entre el sorbente y el sorbato reflejados en buenos valores de captación a bajas concentraciones (C_f). Esto se caracteriza por una subida escarpada de la curva de la isoterma cerca de su origen. El desempeño en esta región se refleja en el coeficiente b de Langmuir.

La comparación es muy relativa, pues mientras dos sorbentes (A y B) presentan el mismo desempeño (en términos de q), uno de ellos (A) puede exhibir mayores valores de q para el mismo C_f en el rango de menores valores de C_f , en este caso el sorbente "A" es mejor.

Esto es importante cuando se supone que el sorbente trabajará con concentraciones residuales bajas del sorbato, como puede ser el caso de alcanzar los límites en la descarga del efluente exigidos por la ley.

Cuando lo importante es saturar el sorbente tanto como sea posible (sin importar que tanto sorbato residual permanezca en la solución) y no lo es alcanzar concentraciones muy bajas finales, el sorbente que acumule más sorbato en un rango de altas concentraciones residuales C_f es mejor. Esto puede ser de importancia cuando se desea la recuperación eventual del sorbato del biosorbente. Un mejor biosorbente a concentraciones bajas puede ser peor a concentraciones altas y viceversa.

Esta es la razón por la que una comparación a bajas C_f (e.g. 10 mg/l) y otras a altas C_f (e.g. 200 mg/l) ha sido hecha en algunos trabajos de investigación en biosorción (Holan, Z.R. and Volesky, B. 1994. Holan, Z.R., Volesky, B. and Prasetyo, I. 1993). Otro aspecto a comparar es “ el mejor” con “el mejor”, ya que un valor de pH óptimo para el mejor desempeño de un sorbente puede no ser el mismo que para el mejor desempeño de otro sorbente. Si el parámetro de operación como el pH, se puede ajustar fácilmente en el proceso, la viabilidad de este ajuste debe ser considerada. En todas las comparaciones es extremadamente importante asegurarse que todos los parámetros externos del sistema de sorción sigan siendo comparables.

La consideración antes dicha conduce a otra característica importante de la curva de la isoterma de sorción y ésta es su pendiente inicial. Una curva con una pendiente inicial escarpada indica un sorbente con una capacidad alta por el sorbato en un rango de concentración residual C_f bajo.

Eso significa que el sorbente tiene una alta afinidad para la especie sorbida, esta afinidad está indicada por el coeficiente b en la ecuación de Langmuir; a menores valores de b más alta es la afinidad.

En conclusión, para un buen sorbente se busca un alto q_{max} y una pendiente inicial escarpada de la isoterma de sorción indicado por valores bajos del parámetro b de Langmuir. Es recomendable basar la comparación del desempeño de la sorción en los diagramas de la isoterma de sorción de los datos experimentales.

3.6 VENTAJAS Y APLICACIONES DE LA BIOSORCIÓN

La biosorción es un fenómeno que se ha estudiado en las últimas décadas para la biorremediación de diversos metales pesados como el cadmio, cromo, plomo, níquel, zinc y cobre. Sin embargo mientras que el uso de intercambiadores de iones sintéticos se puede considerar una tecnología madura, la biosorción está en sus etapas de desarrollo y se puede esperar una mejora adicional en funcionamiento y costos.

Los tipos de biomasa abundante, como los desechos generados por fermentaciones industriales de gran escala o de ciertas algas que enlazan metales y se encuentran en grandes cantidades en el mar, resultan de particular interés, como medios muy competitivos para la detoxificación de efluentes industriales que contienen metales y para la recuperación de metales preciosos; haciendo del proceso global de biorremediación muy rentable. Es por ello que la búsqueda de este tipo de microorganismos se encuentra en crecimiento constante, junto con el estudio de sistemas biosorbentes como por ejemplo la utilización de consorcios microbianos, o sistemas mixtos formados por microorganismos y macromoléculas (polímeros) sorbentes, que incrementen los rendimientos en la captación de mezclas de metales pesados.

Los microorganismos utilizados como biosorbentes, aislados a partir de ecosistemas contaminados, retienen los metales pesados a intervalos de tiempo relativamente cortos al entrar en contacto con soluciones de dichos metales. Esto minimiza los costos en un proceso de remediación, ya que no requiere el agregado de nutrientes al sistema, al no requerir un metabolismo microbiano activo.

Los biosorbentes son preparados de biomasa natural abundante o desechos, principalmente de algas, hongos o bacterias que han sido inactivados, lavando la biomasa con ácidos o bases, o ambas, antes de secarlas y molerlas. La preparación de la biomasa es un aspecto importante, este tipo de desarrollo se basa en rutinas de prueba y error pero obviamente es desafiador debido a las muchas materias primas de biomasa existentes [Regine H. S. F. Vieira¹ Boya Volesky].

Si se considera el uso de células vivas para un sistema de eliminación de metales, la toxicidad de los mismos puede conducir a un envenenamiento e inactivación. El uso de biomasa muerta o productos derivados de ella, elimina el problema de la toxicidad, no solo de la provocada por metales disueltos, sino también por condiciones adversas de operación, además del componente económico de mantenimiento incluyendo el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales como el transporte, la formación de complejos extracelulares y la precipitación; en la Tabla 5 se presentan las ventajas y desventajas en el uso de células vivas o inertes. De manera adicional, la

tolerancia y resistencia a los metales pesados son propiedades que están muy distribuidas en los microorganismos de todos los grupos. (Cañizares-Villanueva Rosa O., 2000).

Tabla 5. Comparación de la biosorción de metales pesados por células inertes o células vivas.

Adsorción por biomasa inerte inmovilizada	Incorporación por células vivas inmovilizadas
VENTAJAS	
- Independiente del crecimiento la biomasa muerta, no esta sujeta a las limitaciones de toxicidad. No necesita de nutrientes en la solución de alimentación, ni productos metabólicos. - Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas - La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad o inactivación térmica. - Son muy rápidos y eficientes en la remoción de metales; la biomasa se comporta como un intercambiador de iones. - Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados.	- Aunque cada célula puede llegar a saturarse, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento. - Los metales se depositan en un estado químico alterado y menos sensible a la desorción espontánea - La actividad metabólica puede ser la única forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compuestos organometálicos; se pueden utilizar sistemas multienzimáticos. - Se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o la manipulación genética, debido a que ésta es una propiedad microbiana más que un producto bajo explotación. - Se pueden emplear dos o más organismos de una manera sinérgica
DESVENTAJAS	
- Rápida saturación: cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados, es necesario remover el metal antes de utilizarse nuevamente, sin importar su valor. - El secuestro por adsorción es sensible al pH. - El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, e.g. para dar formas menos solubles. - Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación - El mejoramiento de estos procesos biológicos es limitado ya que las células no efectúan un metabolismo; la producción de agentes adsorbentes ocurre durante la etapa de precrecimiento	- La toxicidad; sólo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones, sin embargo se han utilizado cepas resistentes a los metales. - Es necesario alimentar los flujos bajo condiciones fisiológicamente permisibles. - Se necesitan nutrientes para el crecimiento. - La disposición de los productos metabólicos y los nutrientes del crecimiento no consumidos. - Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación. - La recuperación de los metales por desorción es limitada, debido a que pueden formar uniones intracelulares. - El modelamiento de un sistema no definido representa grandes dificultades matemáticas.

En el ámbito internacional, se ha estudiado con particular interés el comportamiento de varias algas marinas como biosorbentes de metales tóxicos, por su carácter renovable y bajo costo, con el objeto de utilizarlas de manera más económica que los adsorbentes convencionales para el tratamiento de efluentes en gran escala. Sin embargo, se han encontrado diferencias considerables dependiendo de la especie de alga empleada. En la Tabla 6 se presenta una comparación de la capacidad de plomo y cobre de varios adsorbentes.

Tabla 6. Comparación de la capacidad de captación ($q_{\max}$, mmol/g) de Pb y Cu en varios adsorbentes.

Adsorbente	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Zeolita natural australiana	0.08	-
Carbón activado en polvo	0.10	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0.33	0.29
<i>Rhizopus arrhizus</i>	0.50	0.25
Carbón activado granular, F-400	0.15	0.03
Resina de intercambio iónico (Duolita GT-73)	1.37	-
DP95Ca (base de algas marinas)	1.55	1.30
ER95Ca (base de algas marinas)	1.26	1.11

Los hongos, incluyendo las levaduras, han recibido especial atención con relación a la biosorción de metales, particularmente porque la biomasa fúngica se origina como un subproducto de diferentes fermentaciones industriales. La biomasa fúngica en polvo se ha utilizado en numerosos estudios para la adsorción de metales tóxicos presentes en soluciones diluidas, sin embargo, la principal dificultad de este sistema es la separación de la biomasa una vez que se ha llevado a cabo la adsorción de los metales pesados. De igual forma entre las principales desventajas del uso de biomasa microbiana en suspensión se incluyen su tamaño de partícula tan pequeño, su baja resistencia mecánica y la dificultad para separar la biomasa del efluente.

El uso de partículas de biomasa inmovilizada disminuye estas desventajas, se ha propuesto la inmovilización de la biomasa fúngica pulverizada en matrices sólidas, lo que facilita la separación de la biomasa a partir de la fase acuosa y mejora la resistencia y el manejo de la propia biomasa. La inmovilización de células vivas de hongos se ha llevado a cabo en arena, mientras que la inmovilización de células muertas se ha hecho en diferentes soportes como el agar, la celulosa, los alginatos, las poliacrilamidas, la sílica gel y el glutaraldehído. La biomasa generalmente se mezcla con los agentes de inmovilización en densidades de 4 a 6 % de biomasa por 1% del soporte (p/p) reduciéndose por lo tanto la cantidad requerida de agente. La biomasa viva inmovilizada, tiene primero que tomar la forma de biopelícula sobre soportes preparados a partir de una variedad de materiales inertes. Estas biopelículas se han utilizado en diferentes configuraciones de biorreactores, incluyendo los discos biológicos rotatorios, los reactores de lecho fija, los filtros de percolación, las camas fluidizadas y los biorreactores tipo air-lift (Figuras 10, 11, 12, 13).

Comparado con los métodos convencionales para la eliminación de metales tóxicos de efluentes industriales, el proceso de biosorción ofrece las ventajas de operación a bajo costo, reducción del volumen de lodos químicos y/o biológicos que deberán ser eliminados, una alta eficiencia en la detoxificación de efluentes muy diluidos y no requiere nutrientes.

3.7 EQUIPOS Y UNIDADES DE OPERACIÓN INDUSTRIAL

Una vez que las pruebas de laboratorio han mostrado la habilidad de un potencial biosorbente para adsorber y quelar iones metálicos en solución, muchas preguntas necesitan ser resueltas para tomar la decisión de aplicar el proceso a escala piloto o industrial. En la Figura 9 se ilustran algunos ejemplos de estas preguntas.



Figura 9. Consideraciones relacionadas con la factibilidad de un biosorbente para remover metales de efluentes contaminados (Atkinson *et al.*, 1998).

Básicamente hay dos categorías de desechos líquidos industriales, los cuales requieren tratamiento previo para su descarga: grandes volúmenes con bajas concentraciones de contaminantes (<100 mg/l), como las aguas residuales de minería y pequeños volúmenes caracterizados por altos valores de sólidos disueltos, como los efluentes de plantas de recubrimientos de metales.

En el primer caso se puede emplear un biosorbente con alta afinidad por los metales (Volesky, 1987). En el último caso, el material activo debe poseer una alta capacidad biosortiva para asegurar que la saturación de los sitios de unión de la biomasa no ocurra antes de que termine el proceso del tratamiento. (Volesky, 1987). La saturación de la biomasa dará lugar a la "auto-desorción" donde los metales son desplazados por iones insignificantes o con constantes de unión más altas de tal modo que se obtiene un efluente con concentraciones del metal más altas que el influente (Brierley CL, 1990). En ambos casos, la interferencia por iones magnesio y calcio no debe ocurrir (Crist et al., 1990). Los iones amonio y sodio son también cationes los cuales interactúan electrostáticamente con la biomasa y pueden desplazar los metales unidos si están presentes en concentración suficiente (Aldor et al., 1995). La especificidad del biosorbente debe ser por lo tanto alta.

3.7.1 Proceso de diseño

El diseño y tipo de proceso (lote/continuo) está definido por completo por la elección de la biomasa y su método de inmovilización (sí se requiere que sea inmovilizada). Hasta la fecha se han propuesto e investigado diferentes tipos de procesos y configuraciones tales como reactores de lecho fijo (Figura 10), reactores de flujo ascendente y descendente, lechos fluidizados, (Figura 11) discos biológicos rotatorios (Figura 12), filtros de percolación y los biorreactores tipo air-lift (libres o inmovilizados) (Hutchins et al., 1986; Townsley et al., 1986; Gadd, 1988; Huang et al., 1990; Bux et al., 1997).

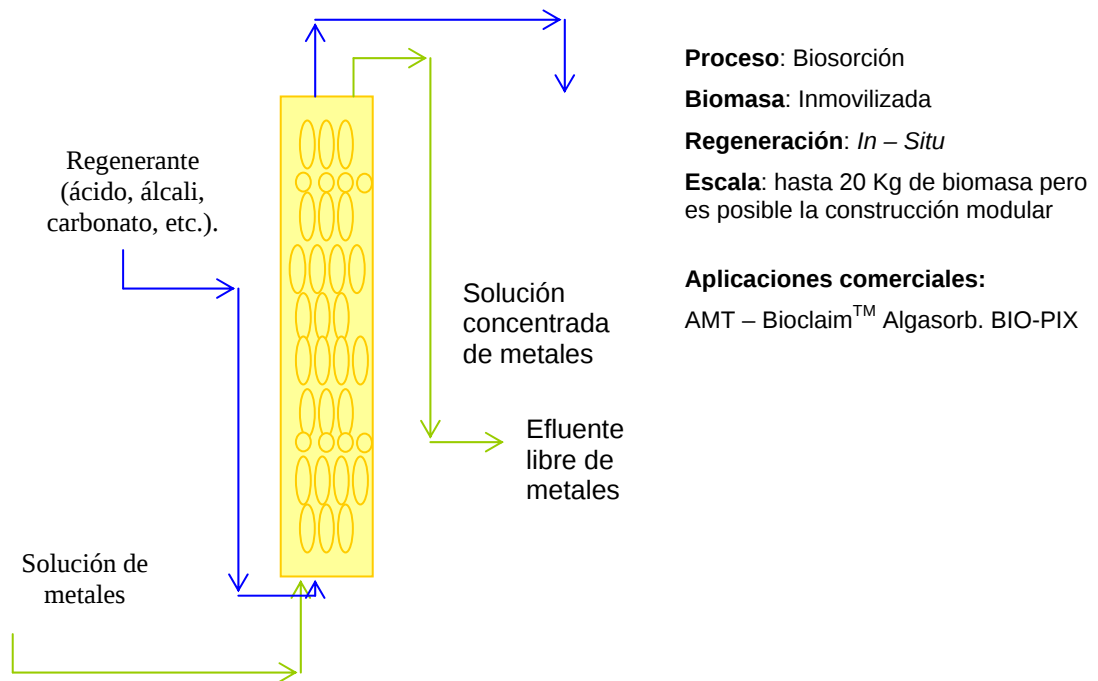


Figura 10. Reactor de lecho empacado con biomasa inmovilizada

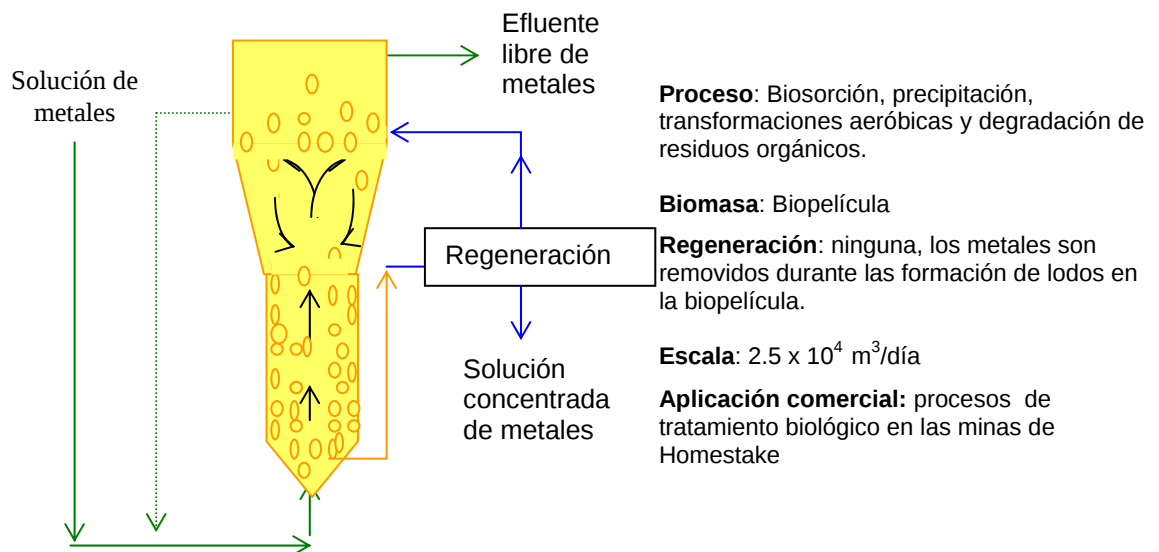


Figura 11. Reactor de lecho fluidizado con biomasa inmovilizada

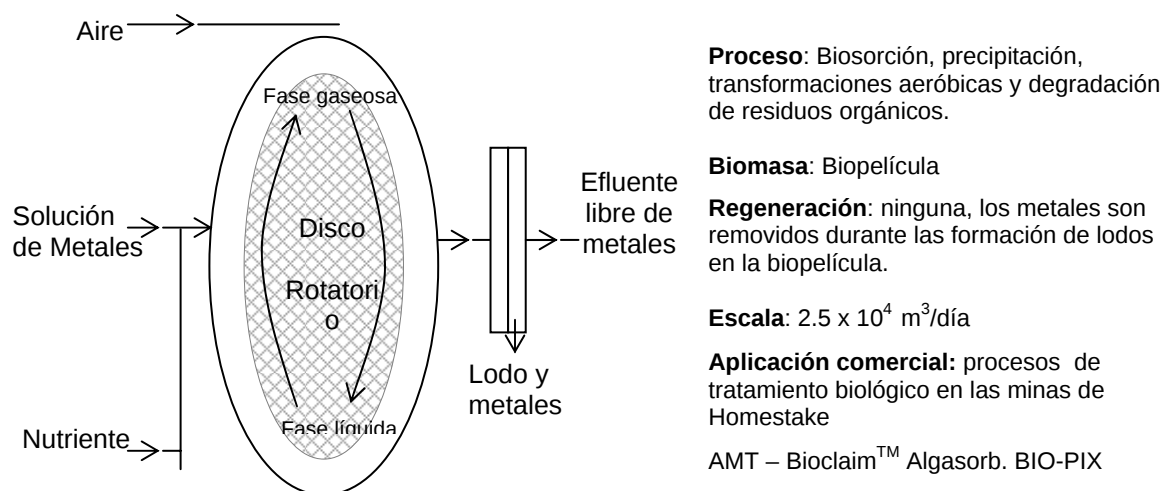


Figura 12. Reactor de discos rotatorios (biodiscos)

Los reactores de columna de flujo descendente son teóricamente los sistemas de mayor costo-efectividad para operar, debido a su total dependencia de la fuerza de gravedad para transferir el cuerpo de agua al lecho. Los demás sistemas requieren el uso de bombas y motores con el asociado consumo de energía para realizar un efectivo contacto del agua residual con el biosorbente. Sin embargo en los procesos de flujo descendente, el operador tiene poco control sobre el tiempo de retención dentro del reactor (el tiempo de retención es gobernado por espacios intrapartícula, el volumen/profundidad del lecho y la densidad del biosorbente). La corriente de desecho puede requerir pasar a través de numerosos ciclos de tratamiento o reactores en serie antes de que se obtenga la concentración del metal deseada.

Otra desventaja de este sistema es la compactación del lecho con la consecuente expulsión de la corriente de desecho debido principalmente al incremento en el tiempo de retención. Para aliviar esta caída de presión, el biosorbente debe ser embalado e inmovilizado libremente de tal manera que las partículas mantengan su integridad estructural durante la reacción. La decisión de usar un tratamiento por lotes o continuo es función del flujo hidráulico, el tipo de contaminantes presentes y la disponibilidad de espacio (Phillip, 1994). Usualmente si la rata de flujo es menor de 20.000 l/turno, el tratamiento por lotes manual es más económico. (Phillip, 1994). Los sistemas por lotes manuales son más simples de operar y los sistemas automatizados son propensos a los

problemas como falta de atención del operador y la calibración de los instrumentos de control. Si el dueño de una fábrica manufacturera desea expandir su operación, la instalación de un sistema continuo desde el principio puede ser la respuesta a largo plazo más rentable.

El proceso AMT-Bioclain™ (EEUU, Advanced Mineral Technologies Inc.) (Fig. 10 y 1) emplea preparaciones granuladas de *Bacillus*, en dos sistemas de reactores, uno de lecho fijo que contiene aproximadamente 20 Kg de gránulos y se utiliza para volúmenes pequeños (<15 l/min), mientras que otro más grande, de lecho fluidizado que contiene aproximadamente 80-90 Kg de biomasa, se utiliza para flujos mayores (>35 l/min). Después de su captación, los metales se separan de la biomasa utilizando ácido sulfúrico, hidróxido de sodio o agentes quelantes y son recuperados utilizando métodos químicos. Los gránulos de biomasa son regenerados por medio de un tratamiento alcalino para su uso repetido.

3.7.2 Costos

Basado en una mezcla completa, los gastos en inversión de capital inicial del biosorbente suspendido para el desarrollo del proceso y su disposición se pueden estimar equivalente al de los métodos químicos de precipitación. Ambos sistemas requieren el mismo equipo básico tal como un recipiente de contacto (plexiglás o acero inoxidable), un método de agitación (agitadores mecánicos), bombas y otro equipo periférico tal como controles de pH y nivel.

Los reactores son usualmente diseñados para que funcionen como clarificadores secundarios (en procesos por lotes) para asistir en la separación y disposición de la escoria. Para esto son recomendados tanques con fondo cónico con agitación. Un reactor bifuncional también reduce considerablemente los requerimientos de espacio. La mayoría de los clarificadores industriales están diseñados con una placa o tubo inclinado (Philipp, 1994). Comparando con los clarificadores circulares, los clarificadores de placa inclinada son menos costosos en su instalación, requieren menos espacio y mantenimiento y son generalmente mas eficientes (Philipp, 1994)

Generalmente, un proceso más complicado requiere mayor capital. La automatización de las instalaciones incrementa los costos considerablemente. La complejidad del proceso generará la necesidad de mano de obra experta para su operación. Por lo tanto, con el fin de minimizar los costos los ingenieros y biotecnólogos deben apuntar a diseños simples y de fácil operación.

Para la evaluación de los costos de tratamiento, además del diseño es necesario tener en consideración otros parámetros del biosorbente como la capacidad de bisorción, los costos de inmovilización, el costo del biosorbente, el costo asociado a la regeneración y reutilización de la biomasa y la cinética del proceso.

3.7.2.1 Capacidad de biosorción

Al determinar la posibilidad de uso de un biosorbente particular, la capacidad máxima del biosorbente para enlazar metales a su superficie, contribuirá considerablemente en el costo total del proceso. Este valor se verá influido directamente por el volumen de biomasa requerido por cada ciclo de tratamiento, que a su vez determina la cantidad de lodo generado que deberá ser eliminado, así como el costo y tipo de transporte requerido. Aún cuando se puedan obtener biosorbentes sin costo, e. g. lodos residuales, el volumen que se requiera transportar puede generar costos prohibitivos al proceso.

Como con cualquier proceso industrial, entre más cerca este la fuente de la materia prima (biomasa) al punto de uso, el proceso llega a ser más factible.

Para que la biosorción llegue a ser competitiva con las tecnologías existentes, la capacidad de carga de la biomasa debe ser superior a 150 mg/g (Gadd, 1988) aunque la literatura indica que estos valores de tasas de carga para los diferentes tipos de biomasa investigadas son raras.

3.7.2.2 Inmovilización de la biomasa

Los costos de preparación del biosorbente deben también ser considerados. Actualmente, la mayoría de las investigaciones se han concentrado en el uso de biosorbentes granulados empacados en columnas, de tal manera que se asemejan a resinas de intercambio iónico. No obstante que el atrapamiento celular imparte resistencia mecánica, resistencia a compuestos químicos y a la degradación microbiana de la biomasa, los costos de los agentes de inmovilización no pueden ser despreciados.

Las células en suspensión no resultan adecuadas para su uso en columnas debido a que por su baja densidad y pequeño tamaño, provocan taponamiento del lecho, lo que da como resultado una amplia caída de presión.(Pons and Fustè, 1993), Las matrices más convenientes para la inmovilización de la biomasa incluyen el alginato, poliacrilamidas, polisulfonato, gel de silicona, celulosa y glutaraldehído (Gadd y blanco, 1993).

3.7.2.3 Costos del biosorbente

La fuente y el tipo de biomasa desempeñan un papel importante en la determinación del costo total del material biosorbente. Si la biomasa necesita ser cultivada específicamente para este propósito, los fabricantes incorporarán los costos del mantenimiento y de la producción en el costo total. Estos costos pueden ser mínimos para ciertos tipos de biomasa como algas foto-autotróficas (e.g. *Chlorella* y *Oscillatoria* spp.) que para su crecimiento sólo requieren agua, luz del sol y CO₂. (Vonshak, 1992).

Las algas marinas como *Sargassum fluitans* (Aldor et al., 1995) y *Ascophyllum nodosum* (Kuyucak y Volesky, 1988a), han demostrado su potencial poder biosortivo y su costo es mínimo pues se encuentran en grandes cantidades en los océanos.

Muchos desechos industriales han sido investigados por su poder de biosorción, estos incluyen las levaduras, *Saccharomyces cerevisiae* del sector alimenticio y de bebidas (Kuyucak y Volesky, 1988b) y *Candida albicans*, un aislante clínico (Gelmi et al., 1994).

Los mohos, *Rhizopus arrhizus* del sector alimenticio (Tobin et al., 1984), *Penicillium chrysogenum* de las fabricas de antibióticos (Pighi et al., 1989) y *Aspergillus niger* del ácido cítrico y la industria de las enzimas (Kurek et al., 1982); las bacterias, *Bacillus* sp. utilizadas en fermentaciones del aminoácido y de antibióticos (Brierley JA, 1990) y *Streptomyces noursei* de la industria farmacéutica Mattuschka y Straube, 1993). Lodos activados (Bux et al., 1997) y lodos anaerobios (Bux, 1997), originarios de las operaciones del tratamiento de aguas residuales, también han sido investigados.

Estos potenciales biosorbentes pueden generalmente obtenerse en forma relativamente gratuita de los respectivos productores, puesto que presentan problemas para su disposición. Sólo se incurren los costos de secado, si se requiere y transporte.

Dos biosorbentes comerciales disponibles actualmente incluyen el alga *Chlorella vulgaris* (AlgaSORBTM) y biomasa de *Bacillus* (AMT-BIOCLAIMTM) (Kuyucak, 1997). Ambos biosorbentes pueden remover eficientemente iones metálicos de soluciones diluidas (10 a 100 mg/l) y reducen sus concentraciones por debajo de 1 mg/l (Hutchins et al., 1986; Kuyucak, 1997).

AMT-BIOCLAIMTM es capaz de acumular oro, cadmio y cinc de soluciones del cianuro y es por lo tanto recomendable para el tratamiento de soluciones de industrias de acabado metálico.

AlgaSORBTM ha demostrado en experimentos del laboratorio, reducción de niveles de cadmio y de mercurio hasta concentraciones por debajo de los especificados para agua potable.

3.7.2.4 Regeneración y reutilización de la biomasa

Cuando se está determinando la eficiencia y posibilidades de un proceso de tratamiento, también debe tomarse en cuenta la regeneración y la reutilización del material biosorbente.

Si el agente activo puede ser regenerado a través de un ciclo de desorción sin destruir la integridad de la pared celular y por lo tanto, los sitios de unión de metales o ligandos, el proceso se vuelve más lucrativo. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que la inmovilización y el atrapamiento celular, ofrecerán cierta resistencia.

El propósito de la desorción es resolubilizar los metales unidos a la biomasa en volúmenes muy reducidos y fáciles de manejar y recuperar los metales si es que éstos son de interés económico. Si la biomasa se puede obtener sin costo y los costos de preparación y transporte son mínimos, los metales se pueden recuperar por medio de técnicas destructivas tales como la incineración o la exposición a ácidos/ bases fuertes.¹⁹ Las técnicas destructivas aumentan los costos por la eliminación de los lodos.

3.7.2.5 Cinética de la Biosorción

En comparación con los procesos convencionales la cinética de reacción de la biosorción es bastante rápida, generalmente del orden de segundos o minutos. Investigaciones han demostrado que la mayoría de los iones metálicos son removidos en los primeros 15 minutos de la reacción. Gourdon et al.,(1990) demostró que el 95% del cadmio total fue biosorbido por lodo activado en un tiempo del contacto de 5 minutos. Según Mattuschka y Straube (1993), ratas de sorción altas son típicas en la adsorción de sustancias disueltas en un material sólido.

Los patrones de adsorción observados son generalmente bifásicos, con una etapa inicial rápida independiente del metabolismo, seguida por una segunda etapa más lenta logrando el equilibrio en algunos minutos (Mowll y Gadd, 1983; Tsezos, 1985; Kasan y Baecker, 1989; Tsezos y Wang, 1991). La concentración inicial de ión metálico afecta significativamente la cinética de reacción; altas concentraciones iniciales establecen fuertes fuerzas que manejan la transferencia de masa (Atkinson et al., 1996) dando como resultado una cinética más rápida que cuando se trabajan concentraciones iniciales del metal bajas (Tsezos y Deutschmann, 1990). Desde el punto de vista de consumo de energía y tiempo, la cinética rápida será más favorable por los costos diarios en la planta de tratamiento.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología representada en la Figura 13 y descrita a continuación está dirigida a evaluar los posibles mecanismos de captación de cromo, en sus dos formas más contaminantes (Cr(III) y Cr(VI)), mediante la utilización de algas pardas del género *Sargassum sp.*.

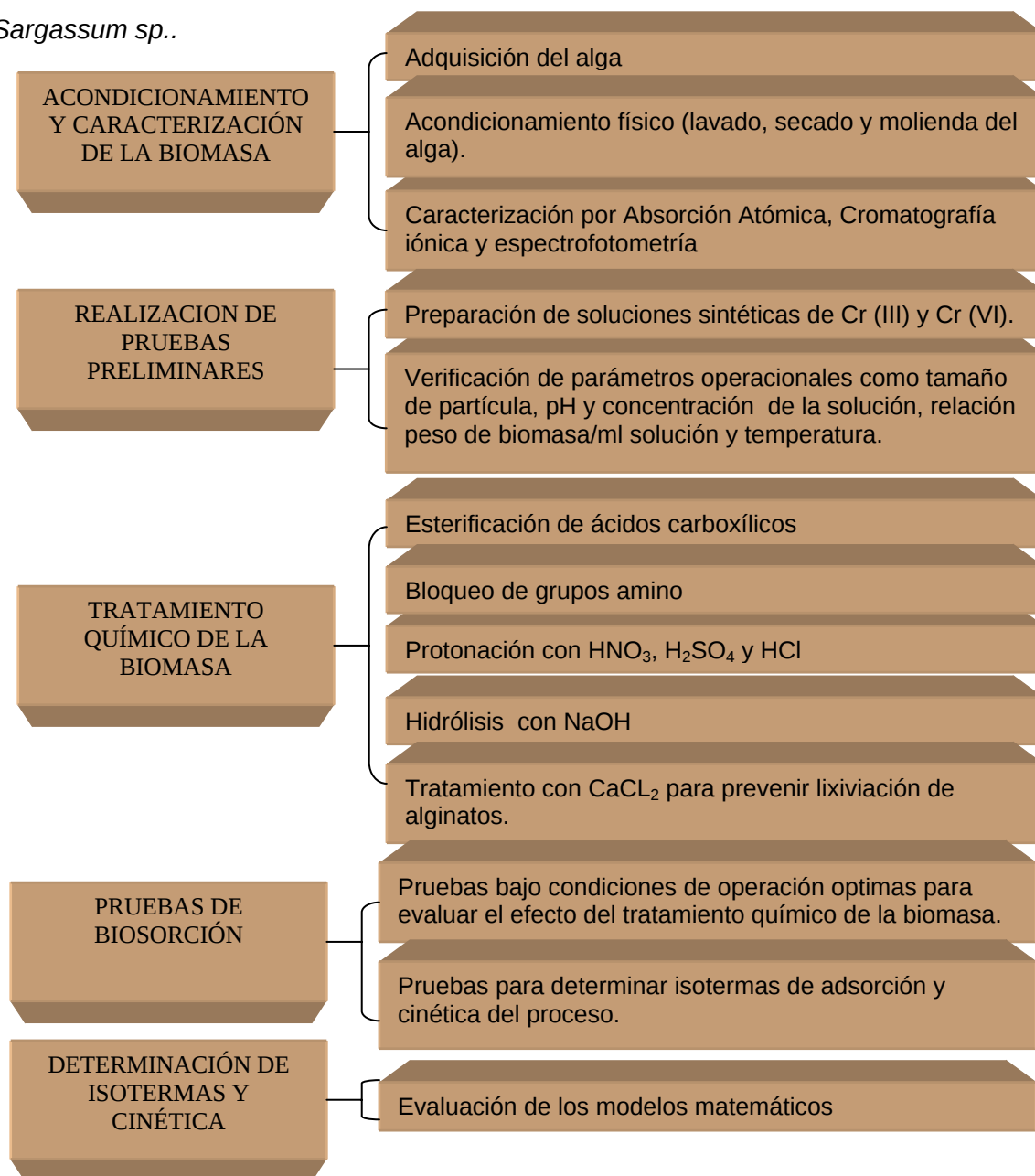


Figura 13. Metodología seguida en el desarrollo del proyecto

Inicia con el acondicionamiento y caracterización de la biomasa por diferentes métodos instrumentales, seguida de la verificación de las mejores condiciones de operación presentadas en la literatura, para posteriormente evaluar la influencia de los diferentes grupos funcionales presentes en la biomasa, en la captación del metal. Finalmente se corrieron pruebas para evaluar la cinética del proceso y determinar las isotermas de adsorción.

4.1 PREPARACIÓN DE LA BIOMASA

Las muestras del alga utilizada en el presente trabajo fueron del género *Sargassum* sp. que se presenta en la figura 14, la cual fue recogida de la playa Bahía Concha en la ciudad de Santa Marta bajo la asesoría de los profesionales del Instituto de Investigaciones Marinas – INVEMAR - en Punta Betin.



Figura 14. Muestra de *Sargassum* sp. Utilizada en el estudio

Las muestras recolectadas fueron lavadas con abundante agua dulce para eliminar la mayor parte de las sales del agua de mar, restos de arena y materiales orgánicos que pudiesen descomponerlas. Una vez en el laboratorio fueron secadas al sol, lavadas

nuevamente con agua destilada hasta ausencia de cloruros, secadas primero a 60°C durante 12 horas y posteriormente a 105°C durante toda la noche.

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ALGA

Con el objeto de determinar la naturaleza de los ligandos químicos presentes en el alga e involucrados en la captación del metal, se realizó la caracterización de la misma por diversos métodos instrumentales, previa disolución de la muestra, como se describe a continuación:

Preparación de la muestra: Las muestras se trabajaron por triplicado utilizando tres métodos diferentes de disolución de las algas.

- Tratada como un tejido vegetal: se llevó a cenizas y posteriormente se disolvió en ácido clorhídrico 2 M.
- Realizando una oxidación vía húmeda con HNO_3 y H_2O_2
- Disolución directa con HCl concentrado.

De los tres métodos evaluados, el que presentó la menor desviación estándar fue cuando se trato como un tejido vegetal, por lo que se seleccionó este procedimiento para preparar la muestra.

Cromatografía iónica: Por este método se determinó la presencia de calcio, magnesio, sodio, potasio y amonio.

Absorción atómica: Por este método se cuantificaron los metales ligeros presentes en la biomasa como calcio, magnesio, sodio y potasio.

Espectrofotometría visible: Por este método se determinó y cuantificó la presencia de iones fosfato, amonio y sulfatos en un espectrofotómetro HACH 2010 así:

Espectroscopía infrarroja: se empleo con el fin de elucidar las estructuras moleculares presentes en la biomasa. Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que puede presentar una molécula

4.3 MONTAJE DE PRUEBAS PRELIMINARES

Se realizaron con el fin de verificar las condiciones operacionales relacionadas en la literatura analizada, como tamaño de partícula, temperatura, pH y concentración inicial del metal en la solución.

4.3.1 Materiales y reactivos

Para el montaje de las pruebas se utilizaron los siguientes equipos y reactivos, grado analítico:

- ✓ Bioshaker plus marca Molecular Technologies
- ✓ Agitador magnético con calentamiento marca IKA
- ✓ pHmetro marca Metrohm modelo 744 con sus respectivas soluciones estándar
- ✓ Balanza analítica marca Kern con una sensibilidad de 0.1 mg
- ✓ Micropipetas, erlenmeyers, papel de filtro, balones aforados, frascos de vidrio
- ✓ Ácido sulfúrico e Hidróxido de sodio
- ✓ Dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$
- ✓ Sulfato de cromo y potasio, dodecahidratado $CrK(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$
- ✓ Reactivos para análisis de fósforo, nitrógeno amoniacal, sulfatos y cromo (VI)

La solución sintética de Cr (VI) se preparó a partir de dicromato de potasio en concentración de 1g/l y de ésta se realizaron diluciones para obtener soluciones de 100 ppm, 10 ppm y 1 ppm.

La solución de 1g/l de cromo Cr (III) se preparó a partir de Sulfato de cromo y potasio, dodecahidratado en concentración de 1g/l y de esta se realizaron diluciones para obtener soluciones de 100 ppm, 10 ppm y 1 ppm.

4.3.2 Variables de entrada y salida del estudio

Para esta etapa se definieron como variables de entrada el tamaño de partícula, la temperatura, el pH y la concentración inicial del metal en la solución; y como variable de salida la remoción de cromo.

4.3.3 Estudio del tamaño de partícula y la temperatura

Con el fin de determinar la influencia del tamaño de partícula del alga en la remoción de cromo, una parte de las algas fueron partidas con la mano en pedazos de aproximadamente 2 cm y otra parte fue licuada en seco y triturada en un mortero de ágata hasta un tamaño de partícula menor de 2 mm.

Se realizaron pruebas con los dos tamaños de partícula (> 0.2 mm. y < 0.2 mm.) y dos concentraciones de cromo inicial (10 ppm y 100 ppm), manteniendo constantes los siguientes parámetros:

Tiempo de contacto: 6 horas

Volumen de solución: 25 ml

Agitación: 100 rpm

Gramos de biomasa/ volumen de solución: $0.25 \text{ g} / 5 \text{ ml} = 10 \text{ g/l}$

PH : 2 para Cr(VI) y 4 para Cr(III)

T ambiente: aproximadamente 20 °C

Posteriormente se realizaron pruebas variando la temperatura entre 30 y 40 °C

4.3.4 Estudio del pH y la concentración inicial de cromo en la solución

Teniendo en cuenta las mejores condiciones obtenidas en los trabajos realizados por Sala E. et al (2002); Higuera C. et al (2000) se realizaron pruebas para Cr (VI) y Cr(III) bajo las siguientes condiciones de operación:

Tiempo de contacto: 6 horas

Concentración inicial de cromo : 100 ppm

Volumen de solución: 25 ml

Agitación: 100 rpm

Tamaño de partícula: < 2 mm

Gramos de biomasa/ volumen de solución: 0.25 g/ 5 ml = 10 g/l

PH inicial: para Cr(VI) 1.5, 3 y 4 y para Cr(III) 2, 3, 4

T ambiente: aproximadamente. 20 °C

En estas pruebas no se realizó un control del pH durante las seis horas, al final se tomo el pH y se determinó la cantidad de Cr en la solución. En las pruebas anteriores el pH se elevó fuertemente y el porcentaje de remoción de cromo fue muy bajo, por lo que se repitieron pruebas bajo las mismas condiciones, variando la concentración inicial de cromo en 1 ppm, 10 ppm y 100 ppm, monitoreando el pH y manteniéndolo constante con ácido sulfúrico 0.2 M.

4.4 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA

Con el objeto de observar la influencia de algunos grupos funcionales presentes en la biomasa, en la capacidad de remover cromo, se bloquearon mediante diferentes técnicas como la esterificación de los grupos carboxílicos con metanol, metilación de grupos amino con aldehídos, protonación con diferentes ácidos, hidrólisis de los grupos ésteres y el tratamiento con CaCl₂ para evitar la lixiviación del alginato.

4.4.1 Esterificación en caliente

Se desarrolló de acuerdo a la técnica reportada por A. E. Rascon, et al (2000), tres gramos de biomasa seca molida hasta < 0.2 mm fue lavada dos veces con ácido clorhídrico 0.01 M y dos veces con agua desionizada para remover restos y materia soluble. Posteriormente la biomasa fue colocada en un balón fondo plano, con 211 ml de metanol grado HPLC y 1.8 ml de HCL concentrado, conectado a un condensador y calentado a 60°C por 6 horas; filtrada, lavada con agua desionizada y secada a 60 °C toda la noche. El esquema general de la reacción es:

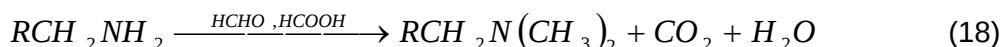


4.4.2 Esterificación a temperatura ambiente con agitación

La modificación de los grupos funcionales carboxílicos, se llevó a cabo según Yuzhu Fu, T. Virara Ghavan a temperatura ambiente a $\pm 22^\circ\text{C}$ con 2 gramos de biomasa seca y molida hasta $< 0.2 \text{ mm}$ y 130 mililitros de metanol anhidro y 1.2 ml de HCl concentrado por 6 horas a 120 revoluciones por minuto.

4.4.3 Metilación de Grupos amino

La modificación de los grupos funcionales amino se realizó, con 1 gramo del alga seca, a temperatura ambiente utilizando dos aldehídos. En la primera, la biomasa se puso en contacto con 20 ml de formaldehído y 40 ml de ácido fórmico agitando a 120 rpm durante 6 horas. Para la segunda, la biomasa se modificó con 40 ml de glutaraldehído al 25% durante 72 horas. El esquema general de la reacción es:



4.4.4 Protonación

Se llevó a cabo con el fin de remover cantidades desconocidas de iones de metales ligeros del agua de mar y asegurar que todos los sitios activos fueran saturados con protones. Se realizó con HCl 0.1M, HNO_3 0.2 M y H_2SO_4 0.2M así:

Según Jinbai Yang y Bohumil Volesky (1999), 2 gramos de biomasa se trataron con 200 ml de HCl 0.1 M por tres horas, después de los cuales se filtró y lavo con abundante agua

destilada hasta un pH de 4.0. La biomasa fue entonces secada a 60°C durante toda la noche.

Según Kratochvil, Pimentel y Volesky (2000), 2 gramos de biomasa se trataron con 200 ml de H_2SO_4 0.1 M por tres horas, después de los cuales se filtró y lavo con abundante agua destilada hasta un pH de 4.0. La biomasa fue entonces secada a 60°C durante toda la noche.

Según Figueira y Volesky (2000), 2 gramos de biomasa se trató con 200 ml de HNO_3 0.2 N por tres horas, seguida de un lavado con agua destilada hasta un pH de 4.5 y finalmente secada a 60°C durante toda la noche.

4.4.5 Hidrólisis de los grupos metil ester

Se realizó según el procedimiento descrito por A. E. Rascon y otros (2000). Se tomaron cuatro gramos de muestra < 0.2 mm del alga, la cual fue lavada dos veces con ácido clorhídrico 0.01 M y dos veces con agua desionizada para asegurar que no queden restos de material marino que puedan interferir en el experimento. Luego la biomasa lavada fue colocada en un erlenmeyer con 50 ml de NaOH 0.1 M. La solución fue agitada por una hora, filtrada, lavada con agua desionizada y secada a 60 °C toda la noche.

4.4.6 Pretratamiento con CaCl_2

Se realizó con el fin de evitar lixiviación del alginato e incrementar la estabilidad del material biosorbente. Fue llevado a cabo según Jose T. Matheikal(1999), se tomaron 20 gramos de biomasa molida a < 2 mm y se trataron con 400 ml de CaCl_2 0.2 M por 24 horas bajo suave agitación a pH 5.0. La biomasa tratada con calcio fue filtrada y lavada con abundante agua destilada para remover el exceso de calcio y secada a 100°C por 24 horas.

4.5 PRUEBAS DE BIOSORCIÓN

4.5.1 Pruebas para determinar el efecto del pretratamiento de la biomasa

Para determinar el efecto del pretratamiento de la biomasa se realizaron 16 pruebas para cada metal, en frascos erlenmeyer usando 25 ml de la solución del metal, 0.25 gramos de biomasa seca y las mejores condiciones halladas en las pruebas preliminares, según la programación descrita en la Tabla 7.

Los frascos fueron mantenidos bajo agitación constante en el bioshaker a una temperatura ambiente aproximada de 20°C. El pH fue monitoreado permanentemente y mantenido constante con H₂SO₄ 0.2 M y NaOH 0.2 M

Tabla 7: Condiciones de operación para las pruebas de biosorción con biomasa pretratada

Prueba No	Código	Para Cromo (VI). Tamaño de partícula: < 0.2 mm pH: 1.5 Concentración inicial: 100 ppm	Para Cromo (III). Tamaño de partícula: < 0.2 mm pH: 4.0 Concentración inicial: 100 ppm
1	BAF	Bloqueo de aminas con formaldehído	Bloqueo de aminas con formaldehído
2	BAG	Bloqueo de aminas con Glutaraldehído	Bloqueo de aminas con Glutaraldehído
3	BACA	Bloqueo de Grupos carboxílicos a T ambiente	Bloqueo de Grupos carboxílicos a T ambiente
4	BACT	Bloqueo de Grupos carboxílicos con calentamiento.	Bloqueo de Grupos carboxílicos con calentamiento.
5	PS	Protonación con H ₂ SO ₄ 0.2M	Protonación con H ₂ SO ₄ 0.2M
6	PN	Protonación con HNO ₃ 0.2 M	Protonación con HNO ₃ 0.2 M
7	PC	Protonación con HCl 0.1 N	Protonación con HCl 0.1 N
8	HN	Hidrólisis con NaOH 0.1 M	Hidrólisis con NaOH 0.1 M
9	CaCl ₂	Pretratamiento con CaCl ₂ 0.2 M	Pretratamiento con CaCl ₂ 0.2 M
10	Natural	Sin Pretratamiento sin controlar pH	Sin Pretratamiento sin controlar pH
11	Natural	Sin Pretratamiento controlando pH	Sin Pretratamiento controlando pH
12	CaCl ₂	Pretratamiento con CaCl ₂ 0.2 M	Pretratamiento con CaCl ₂ 0.2 M
13	blanco	Alga con agua destilada a pH 1.5	Alga con agua destilada a pH 1.5
14	PS	Protonación con H ₂ SO ₄ 0.2M	Protonación con H ₂ SO ₄ 0.2M
15	PC	Protonación con HCl 0.1 N	Protonación con HCl 0.1 N
16	HN	Hidrólisis con NaOH 0.1 M	Hidrólisis con NaOH 0.1 M

4.5.2 Pruebas para evaluar la cinética

Los experimentos para determinar el tiempo de contacto requerido para alcanzar el equilibrio en el proceso de biosorción se realizaron en frascos erlenmeyer de 250 ml conteniendo 200 ml de solución del metal y 2,0 gramos de biomasa con un tamaño < 2 mm, bajo las mejores condiciones determinadas con anterioridad, tomando muestras a los 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos y analizadas para cromo total y cromo (VI), calcio, magnesio, sodio, potasio, fosfatos, amonio y sulfatos. El pH fue ajustado con H_2SO_4 y NaOH 0.2 M. Después de que el equilibrio de sorción fue alcanzado (6 horas), la solución fue separada de la biomasa por filtración.

4.5.3 Pruebas para graficar las isotermas de sorción

Se realizaron experimentos variando la concentración inicial de cromo desde 0 ppm (blanco), 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm y 500 ppm, bajo las mejores condiciones determinadas con anterioridad hasta alcanzar el equilibrio de sorción (6 horas) al cabo de las cuales la solución fue separada de la biomasa por la filtración y analizada para cromo total y cromo (VI), calcio, magnesio, sodio, potasio, fosfatos, amonio y sulfatos.

La concentración de Cr(VI) en la solución inicial y final fue determinada por espectrofotometría visible empleando el método de la difenilcarbazida utilizando un espectrofotómetro HACH 2010 a una longitud de onda de 540 nm. La concentración de cromo total en la solución inicial y final fue determinada por Absorción atómica en un espectrómetro Perkin Elmer modelo AAnalyst 300 a una longitud de onda de 357.9 nm utilizando patrones en el rango de trabajo obtenidos a partir de un estándar para espectroscopia atómica de cromo de 1 g/l marca Perkin Elmer. La concentración de Cr(III) fue calculada por diferencia entre el cromo total y el cromo (VI).

La concentración de calcio, magnesio, sodio y potasio se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer modelo AAnalyst 300 bajo las siguientes condiciones espectrales.

Metal	λ nm
Calcio	422.7
Magnesio	285.2
Sodio	589.1
Potasio	770.1

El análisis de fosfatos se realizó por espectrofotometría por el método de fosfomolibdato a 890 nm,; amonio por el método de Nesler a 425 nm y sulfatos por turbidimetría a 450 nm.

5. RESULTADOS, CÁLCULOS Y SU ANÁLISIS

5.1 CARACTERIZACIÓN DEL ALGA

En el cromatograma del alga presentado en la Figura 15, se aprecia la presencia de calcio, magnesio, sodio, potasio y amonio los cuales fueron cuantificados por absorción atómica y colorimetría, cuyos resultados se presentan en la Tabla 8.

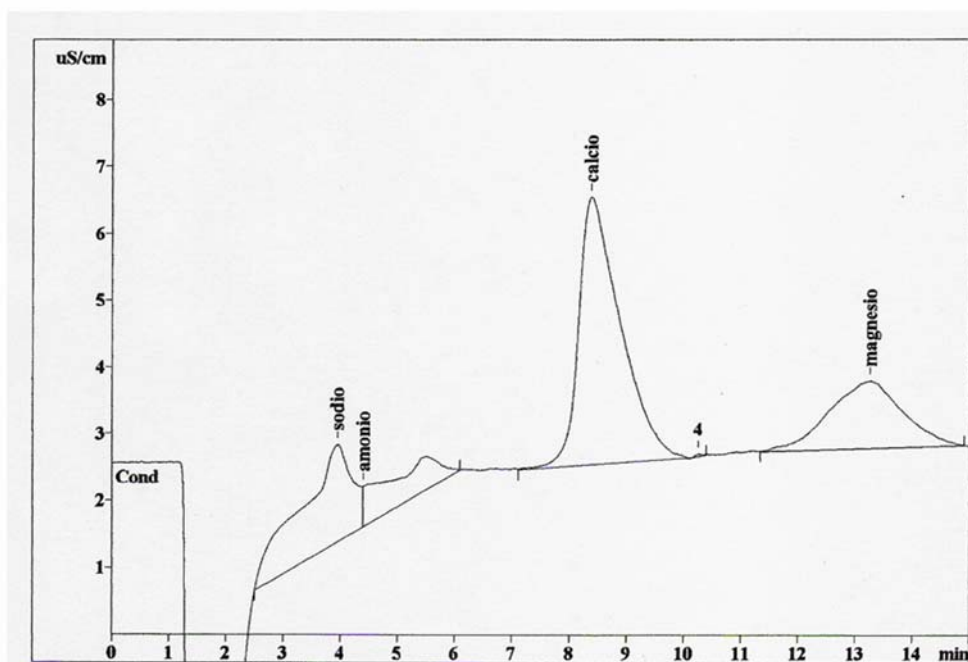


Figura 15. Cromatograma del alga parda *Sargassum sp.*

Tabla 8. Composición de la biomasa de *Sargassum sp.*

<i>Elemento/ ión</i>	<i>mg/g biomasa</i>	<i>Técnica</i>
Calcio	34.21	Absorción atómica
Sodio	3.61	absorción atómica
Potasio	4.05	Absorción atómica
Magnesio	8.21	Absorción atómica
Amonio	0.15	Colorimetría
Sulfato	32.49	Colorimetría
Fosfatos	0.72	Colorimetría

Por espectroscopia infrarroja se obtuvo la estructura molecular que se presenta en la Figura 16.

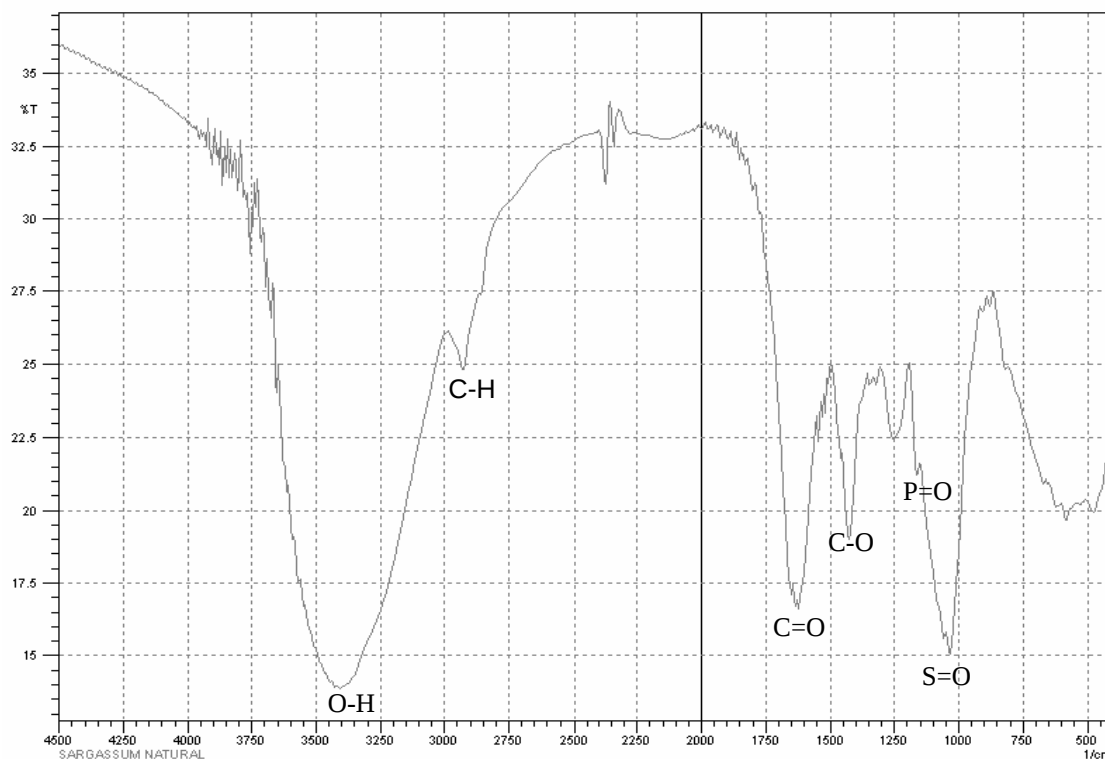


Figura 16: Espectro infrarrojo del alga parda *Sargassum* sp.

El espectro infrarrojo presentado en la Figura 16 tiene claramente identificadas una absorción muy amplia en alrededor de 3400 cm^{-1} indicando la existencia de un enlace hidroxil O-H del alginato y un enlace N-H de los grupo amino; el pico observado en 2924 cm^{-1} puede ser asignado al enlace C-H y la absorciones en 1628 cm^{-1} y 1423 cm^{-1} corresponden a los enlaces C=O y C-O respectivamente de los grupos carboxilo presentes en el alginato. Adicionalmente se pueden observar absorción en 1040 cm^{-1} del enlace S=O del grupo sulfato del fucoidan y en 1210 cm^{-1} del enlace P=O de los grupos fosfato, a menudo encontrados en las algas pardas.

Del análisis de los anteriores resultados se puede concluir que los principales constituyentes de las algas pardas son los grupos carboxilos asociados a algunos metales livianos como calcio, magnesio, potasio, sodio, y grupos sulfato, fosfato y

amonio, lo que confirma lo sugerido por la literatura como posibles grupos de unión con los metales.

Puesto que los ácidos carboxílicos se disocian ligeramente en soluciones acuosas para formar el ión hidronio, H_3O^+ y el anión carboxilato, $RCOO^-$, en el análisis de los espectros infrarrojo de la biomasa modificada y cargada con Cr(III) y Cr(VI) se hace énfasis en las dos bandas de absorción del anión carboxilato ($C=O$ y $C-O$).

5.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES

La cantidad de cromo retenido por la biomasa seca utilizada (q) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$q = (V_i C_i - V_f C_f) / m$$

Donde:

V_i, V_f = son los volúmenes de la solución de cromo inicial y final respectivamente

C_i, C_f = son las concentraciones de cromo inicial y final respectivamente

m = es el peso de biomasa utilizada.

El porcentaje de remoción de cromo fue calculado por:

$$\% = (C_i - C_f) * 100 / C_i$$

5.2.1 Efecto del tamaño de la biomasa, la concentración inicial y la temperatura en la remoción de cromo

Los resultados experimentales indican que para la sorción tanto de Cr (III) como Cr (VI) el tamaño del biosorbente influye levemente en la capacidad de remoción de cromo. Durante los primeros 30 minutos no hay diferencia en el porcentaje de remoción de cromo, mientras que a mayor tiempo de contacto la remoción se incrementa ligeramente cuando

el tamaño es menor de 2 mm. Encontrándose un aumento de 1 mg de metal/g de biomasa y de 4 puntos en el porcentaje de remoción de Cr (VI) después de 6 horas.

También puede observarse que al aumentar la concentración inicial de cromo el porcentaje de recuperación es menor, pero el coeficiente de biosorción (q) es mayor. Esto puede explicarse por la saturación de la biomasa a mayores concentraciones del metal. Un comportamiento similar ha sido reportado por algunos autores como Escalante, 2000, Kuyucak y Volesky, 1989; Yang y Volesky, 1999. Aunque Leusch y otros 1995, mostraron que mayores tamaños de biomasa de *Sargassum fluitans* y *Ascophyllum nodosum* tienen mayor capacidad de captación del metal que partículas más pequeñas en el caso de cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc.

Los experimentos realizados aumentando la temperatura a no mostraron un incremento apreciable en el porcentaje de sorción, que justifique el costo del mismo.

5.2. 2 Efecto del pH

La cantidad de cromo removido por peso de biomasa y el porcentaje de remoción de cromo tienen una fuerte dependencia del pH, la sorción de Cr(VI) se ve favorecida a pH menores como puede apreciarse en los valores de q y % mostrados en la Tabla 9, mientras que para Cr(III) la máxima capacidad de sorción por la biomasa fue a pH de 4 siendo de 8,9 mg de Cr(III)/g biomasa con un % de remoción del 96,5% para una concentración inicial de 100 ppm disminuyendo al decrecer el pH.

Tabla 9. Variación de la capacidad de captación de Cr(VI) por Biomasa de *Sargassum* sp. a diferentes valores de pH.

Concentración inicial Cr(VI)	q (mg metal/g biomasa)		% remoción	
	PH= 3	PH= 1.5	PH= 3	PH= 1.5
82.5 ppm	5.35	8.2	64.85	99.39
8.75 ppm	0.85	0.85	99.43	99.89
0.88 ppm	0.09	0.09	97.73	98.86

Tanto para Cr (VI) como Cr (III), se observa que el pH es el parámetro que más influencia tiene en el proceso de biosorción, especialmente a concentraciones altas del orden de 100 ppm, ya que éste afecta tanto el estado iónico de las especies en solución como de los constituyentes de la pared celular del alga.

Esta dependencia del pH se explica porque el pH del medio afecta la solubilidad del metal y el estado de ionización de los grupos funcionales presentes en la pared celular del alga. Los grupos fosfato, amino y carboxílicos poseen carga negativa que permiten que la pared celular del alga sea una potente captador de cationes, sin embargo a pH ácidos ocurre la protonación de los componentes de la pared celular lo que afecta negativamente la capacidad de sorción de cationes favoreciendo la sorción de aniones.

La dependencia del pH del proceso de biosorción tanto para cromo trivalente como hexavalente hace suponer que dichos iones son atraídos hacia la pared celular del alga a través de fuerzas electrostáticas con los componentes de la biomasa, los cuales a pH 4 generan una carga superficial negativa que atrae los iones Cr^{+3} y/o CrOH^{+2} y al ser protonados a pH entre 1.5 y 2 poseen una carga superficial positiva que atrae los aniones HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, principales formas del cromato en solución a pH entre 1.5 y 3.5 tal como se aprecia en los diagramas de la figura 1.

5.3 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA

En el Anexo 1 se presentan los espectros infrarrojo de la biomasa modificada, en los cuales se puede apreciar que para la biomasa esterificada tanto a temperatura ambiente como con calentamiento, la absorción a 1423 cm^{-1} mostrada en la biomasa natural correspondiente al enlace C – O se disminuye y aparece una absorción a 1740 cm^{-1} debido a la protonación del ión carboxilato ($\text{COO}^- \text{H}^+$), ya que dicha esterificación se realizó en presencia de HCl concentrado.

En el espectro de la modificación de las aminas, para la metilación del grupo amino con glutaraldehído no se aprecian cambios respecto al espectro del alga natural mientras que para la modificación con formaldehído en presencia de ácido fórmico se aprecia la

protonación del ión carboxilato, al disminuir la absorción en 1423 cm^{-1} y aparecer una absorción en 1740 cm^{-1} .

En los espectros sobrepuestos de la biomasa protonada con HCl 0.1 M (amarillo), HNO_3 0.2 M (rojo) y H_2SO_4 0.2 M (negro) se puede apreciar la disminución de la absorción a 1423 cm^{-1} y la aparición de la absorción a 1740 cm^{-1} debida a la protonación de la biomasa. Adicionalmente se puede observar que a mayor cantidad de iones H^+ la absorción en 1740 se hace mayor.

Los espectros de la biomasa hidrolizada y tratada con CaCl_2 sólo se aprecian un leve ensanchamiento de la banda de absorción de los iones OH^- con respecto al espectro de la biomasa natural.

En la Figura 17 se presenta el efecto de la modificación de la biomasa en el porcentaje de remoción de Cr(III) , en la cual se puede apreciar que la modificación de la biomasa no afecta significativamente el porcentaje de sorción del Cr(III) de donde se deduce que los grupos amino no juegan un papel importante en la biosorción de Cr(III) . Se observa un ligero incremento en la esterificación con metanol con temperatura (BACT), lo que se explica posiblemente por un aumento de las cargas negativas en la superficie de la biomasa.

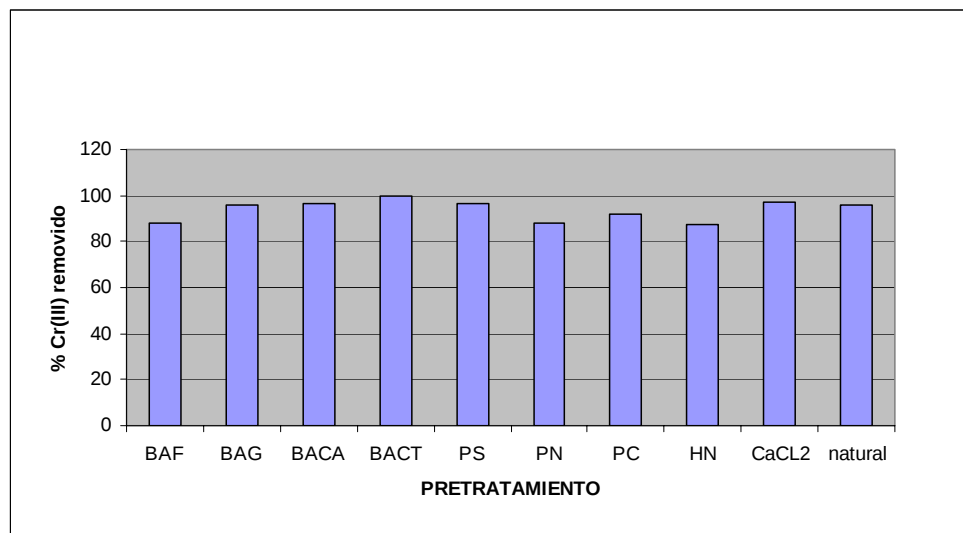


Figura 17. Efecto del pretratamiento de la biomasa en el % de remoción de Cr(III) .

Del análisis de la Figura 18 en la que se muestra el efecto de la modificación de la biomasa en el porcentaje de remoción de Cr(VI), se puede deducir que los grupos amino no son importantes en el proceso de biosorción de Cr(VI), la protonación aumenta ligeramente el % de remoción de Cr (VI), sin embargo no lo suficiente como para justificar un gasto adicional en la protonación ya que igualmente al trabajar el proceso a pH del orden de 2 la biomasa se protona.

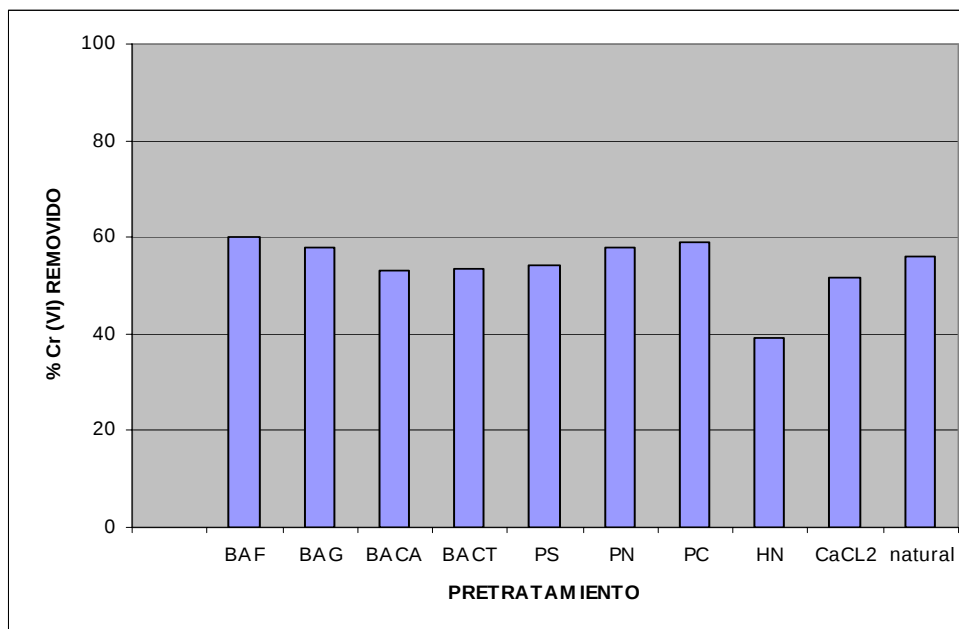


Figura 18. Efecto del pretratamiento de la biomasa en el % de remoción de Cr (VI).

5.4 ANÁLISIS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CROMO TRIVALENTE

En las muestras tomadas de las pruebas de biosorción realizadas para evaluar la cinética del proceso y graficar las isotermas de adsorción, además de determinar la concentración de cromo se cuantifico la liberación de otros iones como Ca, Mg, Na, K, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y NH_4^+ . Además, la biomasa cargada con cromo fue evaluada por espectroscopia infrarroja para determinar los cambios ocurridos en su estructura molecular.

En la Figura 19 se presenta la liberación de los iones presentes en la biomasa a medida que el cromo está siendo captado. De su análisis se puede concluir que a medida que el cromo (Cr^{+3} , CrOH^{2+}) es captado por la biomasa, se intercambia con los iones Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} , K^{+} hasta un tiempo máximo de 240 minutos, siendo nuevamente readsorbidos.

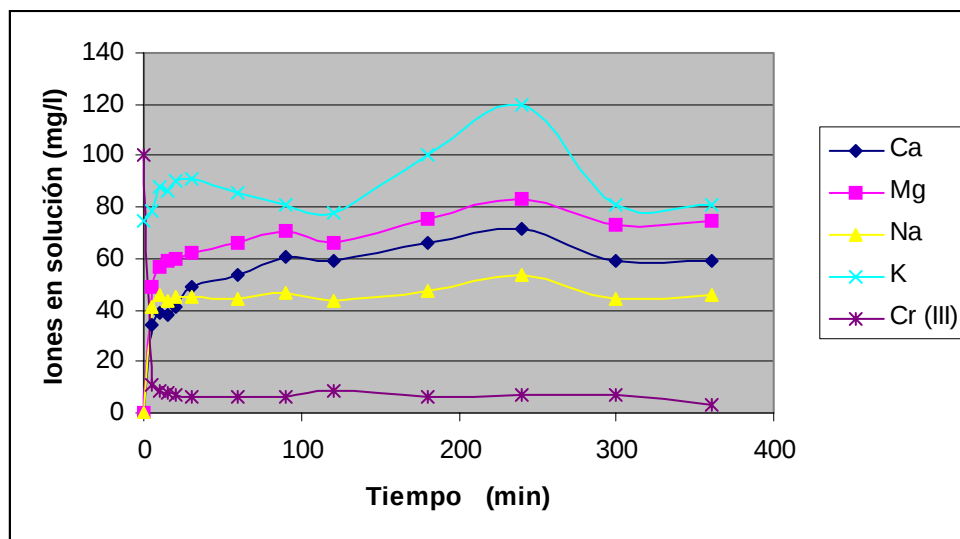


Figura 19. Liberación de iones de la biomasa con la captación de Cr(III)

Sin embargo la cantidad liberada no es muy significativa teniendo en cuenta que en el blanco (biomasa + agua destilada a pH 4) se liberaron 46,28 mg/l de Ca, 53,64 mg/l de Mg, 44 mg/l de Na y 65,5 mg/l de K, lo que deja una liberación a los 360 minutos de 53,57 mg/l de Ca, 13,53 mg/l de Mg y 33,92 mg/l de K, y no intercambia sodio ya que la solución final contiene menor concentración que el blanco. De lo cual se deduce que parte del Cr(III) captado está intercambiándose con Ca, K y Mg.

En la Figura 20 se representa la liberación de iones al aumentar la concentración inicial de cromo trivalente en la forma $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, la cual confirma la hipótesis anterior de un mecanismo de intercambio iónico.

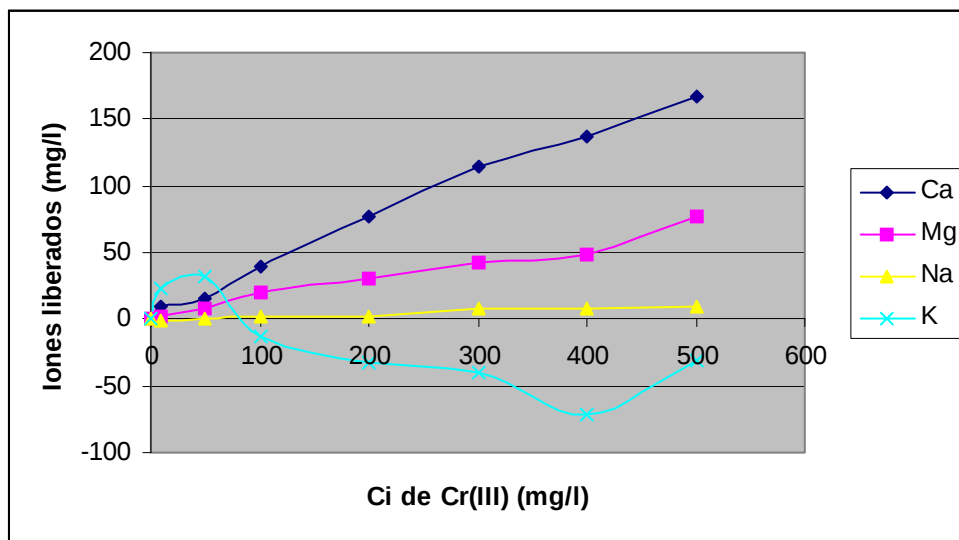


Figura 20: Liberación de iones con la Concentración inicial de Cr(III) en solución.

De lo anterior se infiere que uno de los mecanismos por los que el cromo trivalente es captado por la biomasa es el intercambio iónico, principalmente con los iones Ca^{+2} .

En la Figura 21 se superponen los espectros infrarrojo del alga cargada con 100 ppm de Cr(III) y 400 ppm de Cr(III) a pH 4 y 500 ppm Cr(VI) a pH 2. Al compararlos con el del alga al natural de la Figura 16, puede apreciarse que cuando la biomasa se carga con Cr(III) hay un desplazamiento de los picos correspondientes a los enlaces C=O y C-O del grupo carboxilo en la biomasa cargada con respecto a la biomasa al natural como se presenta en la Tabla 10.

Además de la diferencia entre los dos picos de la biomasa cargada puede verse un desplazamiento de los enlaces del grupo carbonilo a frecuencias más bajas. Este desplazamiento es típico del acomplejamiento del grupo carboxilo con el cromo trivalente. La disminución de la distancia de los dos picos en la biomasa cargada revela el carácter quelante de los iones acomplejados al grupo carboxilo de la biomasa.

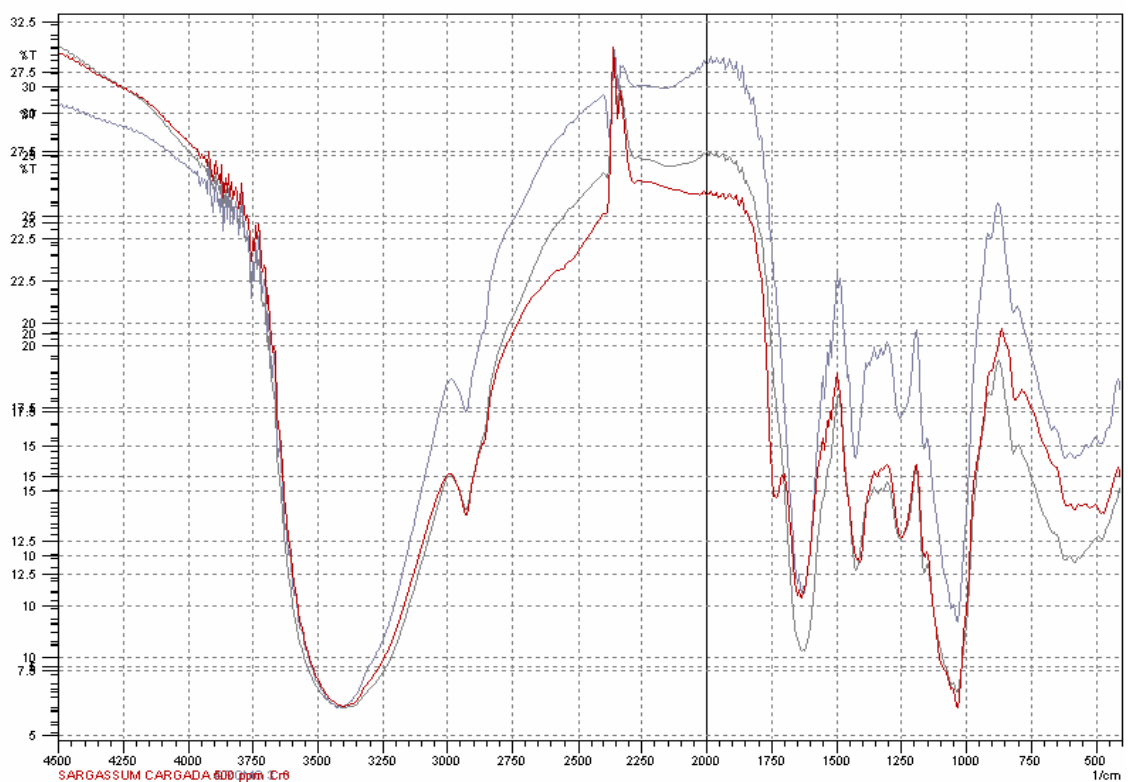


Figura 21. Espectros infrarrojo del alga cargada con Cr(III) (azul) y Cr(VI) (rojo).

Tabla 10. Frecuencias de desplazamiento de los enlaces C=O y C-O del grupo carboxilo para diferentes formas de biomasa *Sargassum* sp.

Forma de la biomasa	Frecuencia de abs C=O	Frecuencia de abs C-O	Diferencia
Natural	1628	1423	205
Cargada con 100 ppm de Cr(III)	1620	1423	197
Cargada con 400 ppm de Cr(III)	1620	1423	197
Cargada con 100 ppm de Cr (VI)	1636	1431	205
Cargada con 500 ppm de Cr (VI)	1636	1416	220
Protonada	1651	1423	228

Los picos alrededor de 1250 y 1050 cm^{-1} correspondientes a los enlaces S=O y P=O presentan aproximadamente la misma frecuencia que el alga al natural, indicando que el principal grupo responsable de la captación de cromo trivalente es el grupo carboxilo.

Los resultados obtenidos hacen suponer que en la biosorción de Cr(III) se forma un quelato del metal con el grupo carboxilo, favoreciendo la biosorción a un pH de 4. Situación que sugiere Kuyucak and Volesky, 1989; Kratochvil et al. 1998, al afirmar que el Cr(III) en agua a un pH aproximado de 3.82 puede sufrir reacciones de hidrólisis y/o acomplejamiento y la extensión de estas reacciones dependen principalmente de la concentración, el pH y el tipo de aniones en la solución.

Resultados similares fueron obtenidos por Figueira M., 1999 para la biosorción de hierro por biomasa de *Sargassum fluitans*.

5.5 ANÁLISIS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE

Al igual que en las pruebas de biosorción de cromo hexavalente en cada una de las muestras tomadas se determinó además de Cr(VI) y Cr total, la liberación de otros iones como Ca, Mg, Na, K, SO_4^- , PO_4^{-3} y NH_4^+ y se evaluó por espectroscopia infrarroja los cambios ocurridos en la estructura molecular del alga expuesta a la solución de Cr(VI).

En la Figura 22 se presenta la liberación de los iones presentes en la biomasa a medida que el Cr(VI) desaparece, así como la cantidad de cromo total en la solución. De su análisis se puede concluir que en los primeros 30 minutos todo el Cr (VI) desaparece y a medida que lo hace se presenta cromo total, lo que permite suponer que el cromo hexavalente sufre un proceso de reducción a cromo trivalente del cual permanece gran parte en la solución debido a que a este pH el cromo trivalente no es captado por la biomasa.

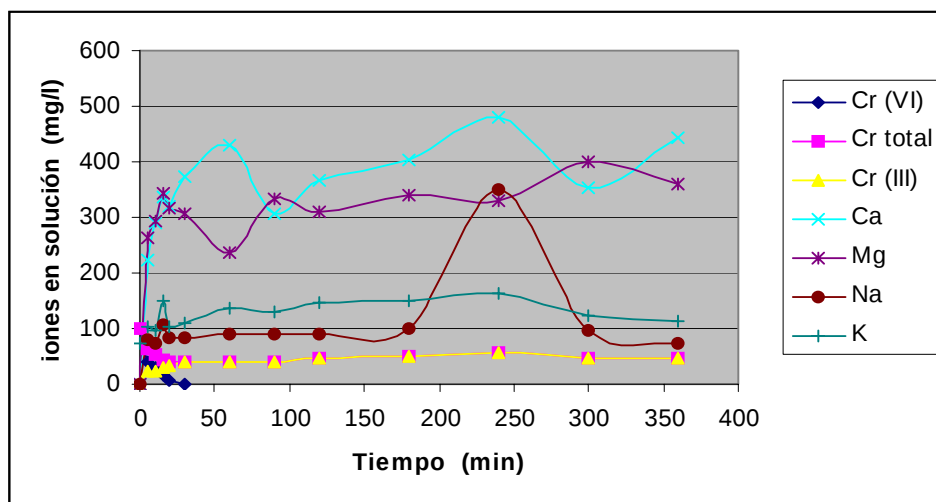


Figura 22. Liberación de iones de la biomasa con la captación de Cr(VI)

Adicionalmente se observa una ligera liberación de iones Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} , K^{+} del orden de 24,2 mg/l de Ca, 219,1 mg/l de Mg, 18,84 mg/l de Na y 9,2 mg/l de K, que posiblemente se intercambien con el Cr^{+3} .

En la Figura 23 se representa la liberación de iones al aumentar la concentración inicial de cromo hexavalente en la forma $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en la que se puede observar una ligera liberación a concentraciones mayores de 100 ppm, posiblemente debido al intercambio con los iones Cr (III) producto de la reducción del Cr (VI), lo cual confirma lo expresado anteriormente.

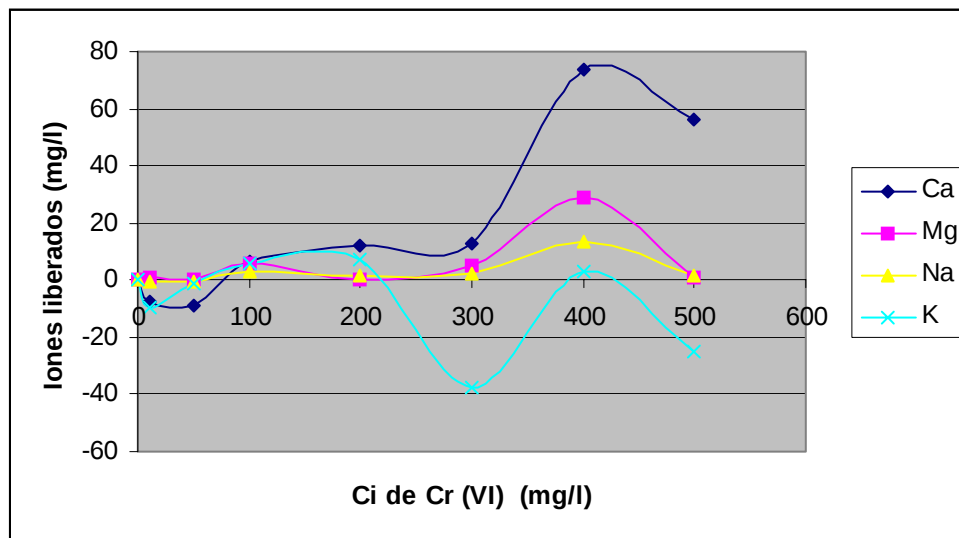


Figura 23: Liberación de iones con la concentración inicial de Cr(VI) en solución.

En la Figura 24 se comparan el espectro infrarrojo del alga al natural con el alga cargada con 100 ppm de Cr(III) y 500 ppm de Cr(VI) (a pH 2). En ellos puede apreciarse claramente la aparición de un pico en 1734 cm^{-1} que corresponde a la protonación del grupo carbonilo (COOH), mientras que los picos de los enlaces C=O y C-O presentan un desplazamiento, con respecto a la biomasa al natural, hacia frecuencias mayores.

Adicionalmente, al comparar los espectros de la biomasa cargada (100 ppm y 500 ppm) se observa que al aumentar la concentración de Cr(VI) el pico en 1734 cm^{-1} disminuye mientras que el de 1423 cm^{-1} se hace mayor, similar al espectro del alga cargada con Cr(III) como puede observarse en la Figura 21. Lo que puede explicarse teniendo en cuenta que a mayor concentración inicial de Cr(VI), mayor cantidad de Cr(III) que será captado por un mecanismo de acomplejamiento.

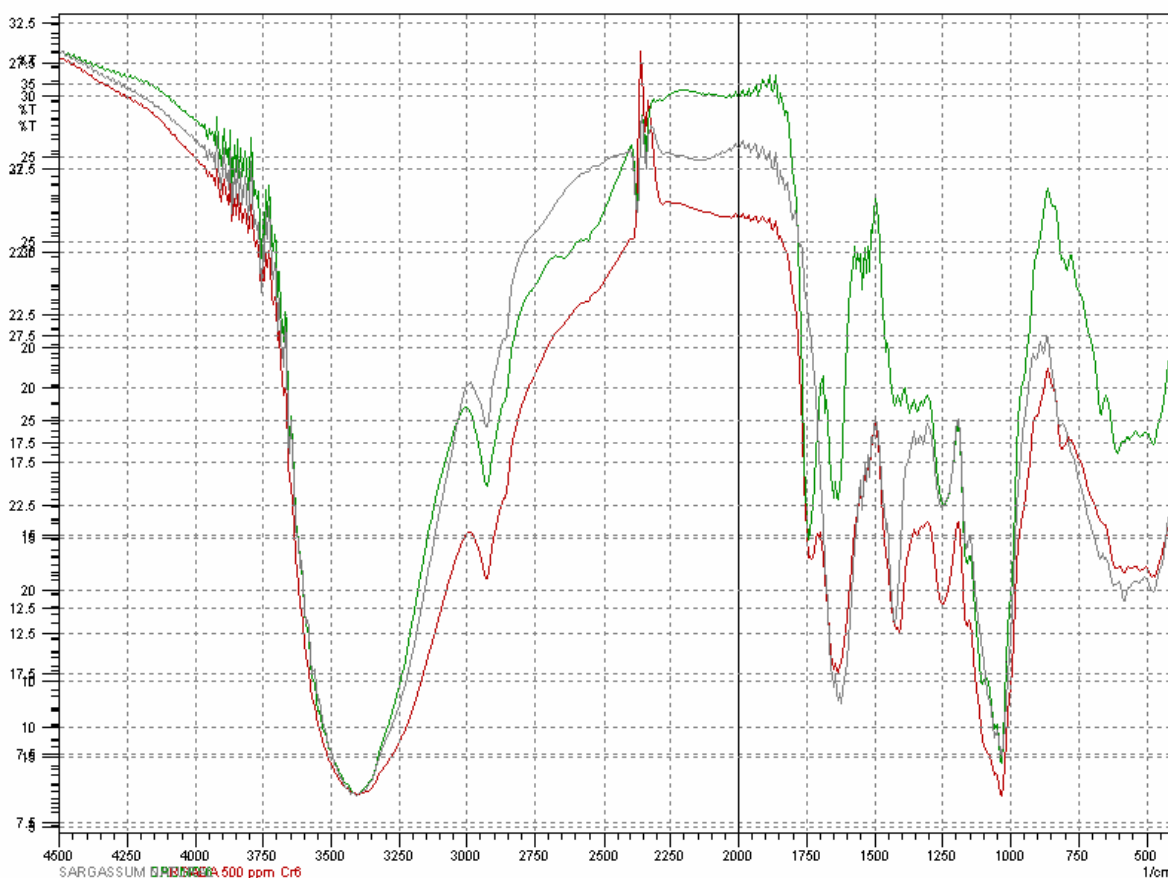


Figura 24. Espectros infrarrojo del alga en su forma natural (gris) y con 100 ppm (verde) y 500 ppm (rojo) de Cr(VI).

Al igual a lo observado para el Cr(III) los picos alrededor de 1250 y 1050 cm^{-1} correspondientes a los enlaces S=O y P=O presentan aproximadamente la misma frecuencia que el alga al natural indicando que el principal grupo responsable de la captación de cromo trivalente es el grupo carboxil.

Los resultados obtenidos hacen suponer que el Cr(VI) es atraído mediante fuerzas electrostáticas entre los protones presentes en la biomasa y los iones HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para luego ser reducidos a Cr (III).

5.6 CINÉTICA DEL PROCESO

Del análisis de la Figura 25 se concluye que tanto para Cr(III) como para Cr(VI) la rata de remoción de cromo es inicialmente muy rápida. Esto sugiere que la cinética del proceso depende de la adsorción en la superficie de la pared celular del alga y los sitios activos involucrados acomplejan el cromo tan pronto como éste entra al sistema.

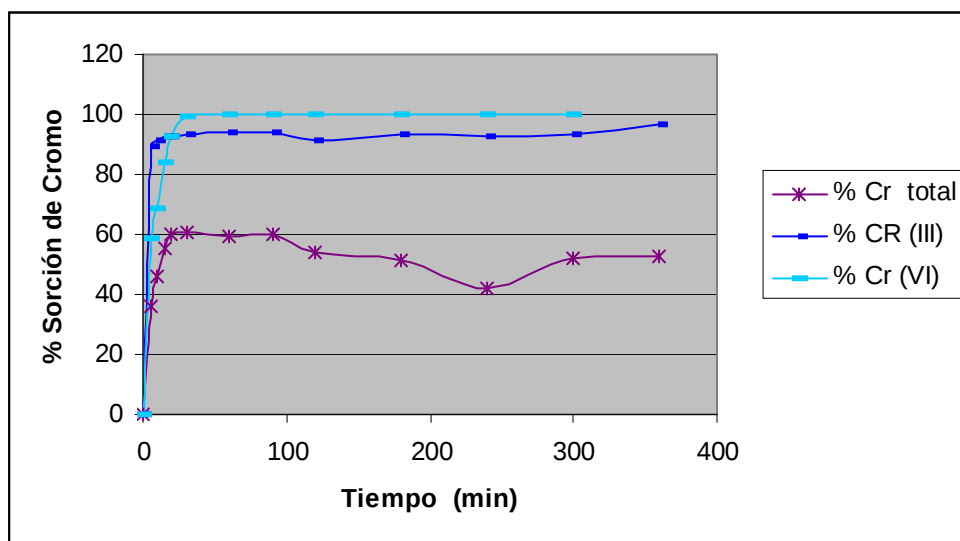


Figura 25. Variación del % de Sorción de Cromo con el tiempo

Esta captación rápida es consistente con lo reportado por Sudha B. 2001 para la captación de Cr(VI) por *Rhizopus nigricans* y Sala E. 2000 para la remoción de Cr(III) con *Sargassum sp.*

Al graficar el log (qe-q) con el tiempo del modelo cinético de primer orden de Lagergren se observó que para ninguno de los dos procesos es aplicable.

En la Figura 26 se grafica el modelo propuesto por Lagergren para una cinética de segundo orden, para el proceso de sorción de cromo por biomasa de algas pardas del genero *Sargassum sp.*,

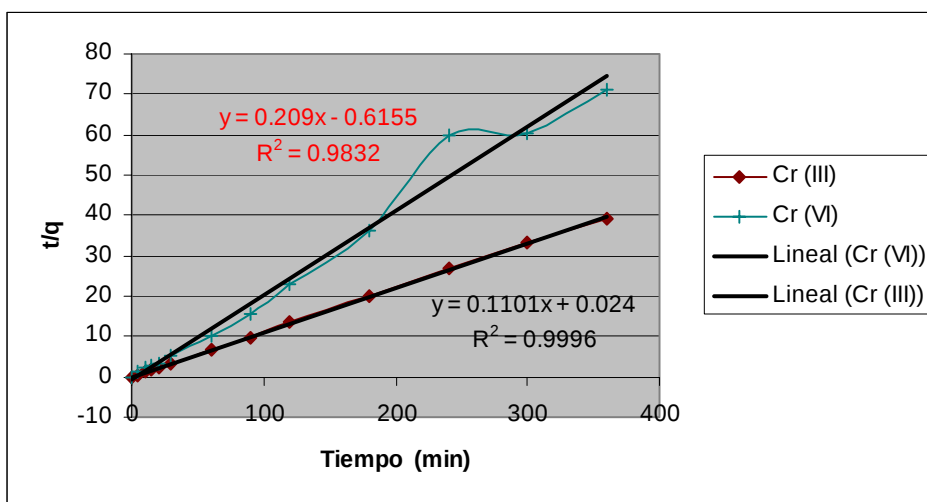


Figura 26. Modelo cinético de segundo orden para Cr(III) y Cr (VI)

En la Tabla 11 se presentan los valores de los coeficientes de correlación y los parámetros $K_{2,ad}$ y q_{eq} calculados del modelo cinético de segundo orden, así como el q_{eq} experimental. Los coeficientes de correlación mayores de 0,98 revelan una buena aproximación de los datos experimentales con el modelo especialmente para Cr(III).

Tabla 11. Constantes del modelo cinético de segundo orden calculadas para la sorción de Cr(III) y Cr(VI)

Componente	Co mg/l	$q_{eq, exp}$ mg/g	R^2	$K_{2,ad}$ min^{-1}	$q_{eq, cal}$ mg/g
Cr (III)	100	9,22	0,9990	0,505	9,08
Cr (VI)	100	5,06	0,9832	1,566	4,78

Como puede verse en la Tabla 11 los valores de q_{eq} calculados se correlacionan bien con los experimentales. Esto sugiere que la cinética del proceso de sorción de Cr(III) y Cr (VI) es de segundo orden, que asume que el paso limitante de la rata puede ser quimisorción, involucrando fuerzas de valencia compartidas o intercambio de electrones entre el Cromo y la biomasa. Lo anterior reafirma las hipótesis planteadas durante este capítulo sobre mecanismos de intercambio iónico y quelación para Cr(III) y de reducción para Cr (VI).

5.7 MODELAMIENTO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN

La capacidad de sorción en función de la concentración de equilibrio se presenta en las figuras 27 y 28 para Cr(III) y Cr(VI) respectivamente.

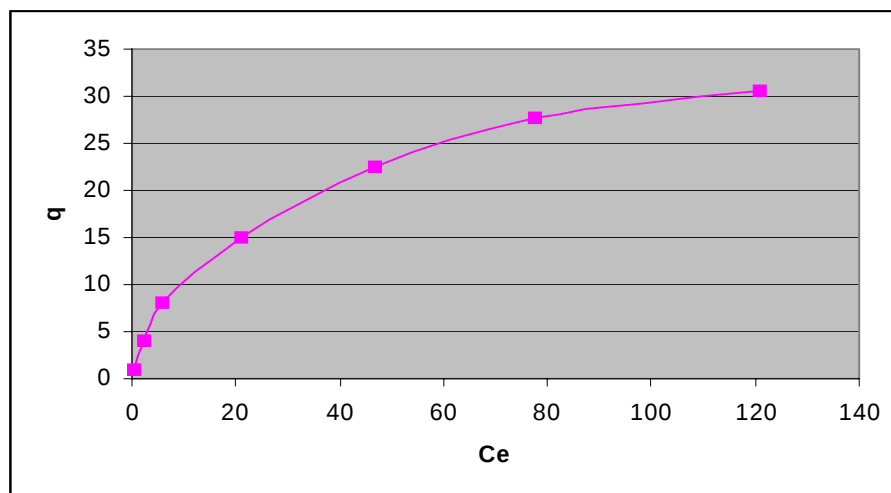


Figura 27. Isoterma de adsorción para Cr(III)

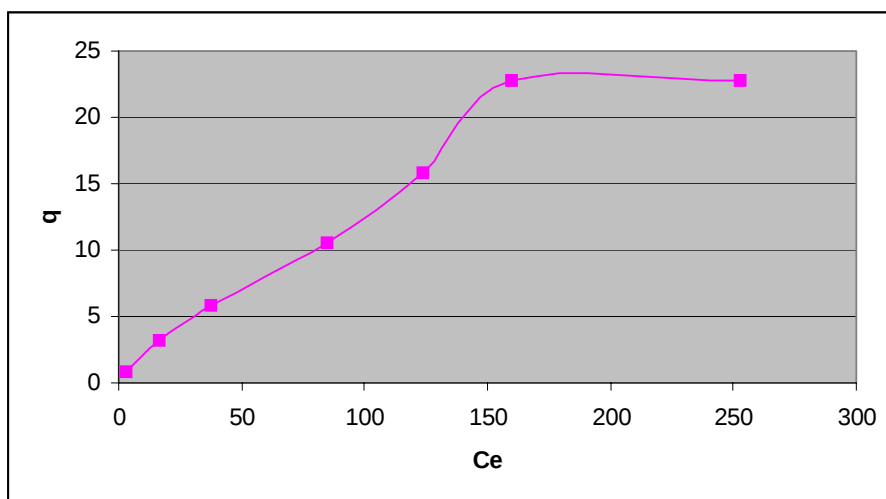


Figura 28. Isoterma de adsorción para Cr(VI)

Del análisis de las anteriores figuras se puede apreciar que los datos de equilibrio del proceso de captación de Cr(III) se ajustan a la isoterma de Langmuir, mientras los de Cr(VI) lo hacen con la de Freundlich.

Las ecuaciones que representan la forma linealizada de las isotermas de Freundlich y Langmuir fueron usadas para ajustar los datos experimentales obtenidos bajo las mejores condiciones de pH y temperatura, variando la concentración inicial de cromo. Estas isotermas han sido frecuentemente usadas para ajustar los datos experimentales (Holan et al. 1993; Holan and Volesky, 1994; Leusch et al. 1995; Costa and França, 1996) en estudios con diferentes metales y biomásas.

Las linealización de las isotermas de Freundlich y Langmuir obtenidas para la adsorción de Cr (III) se presentan en las figuras 29 y 30 y para Cr (VI) en las figuras 31 y 32.

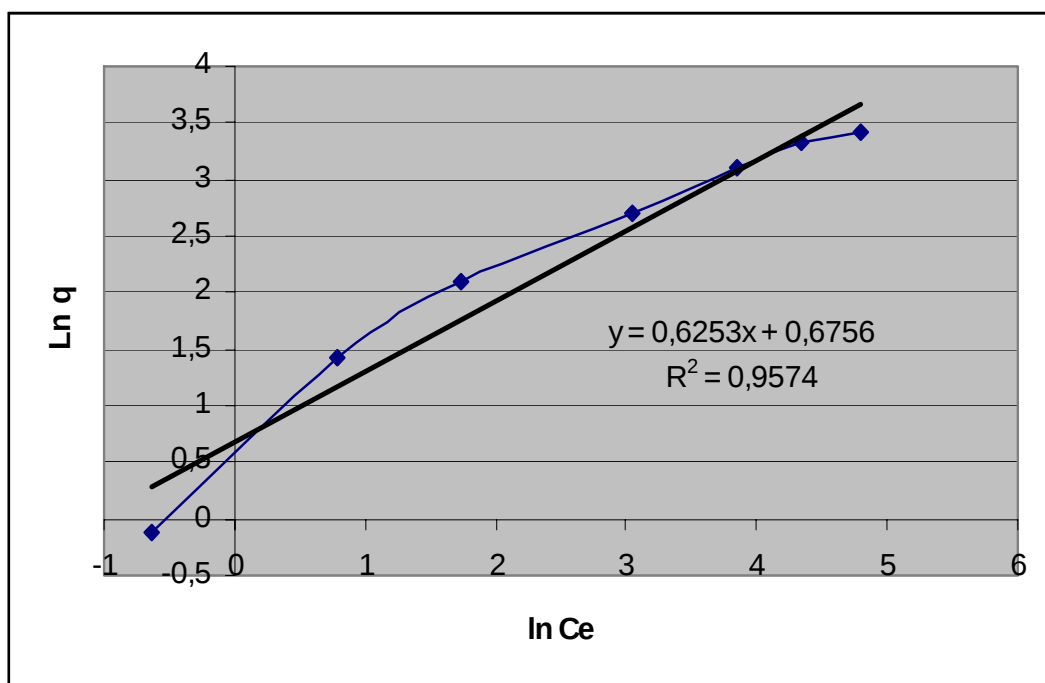


Figura 29. Isoterma de adsorción de Freundlich linealizada para Cr(III)

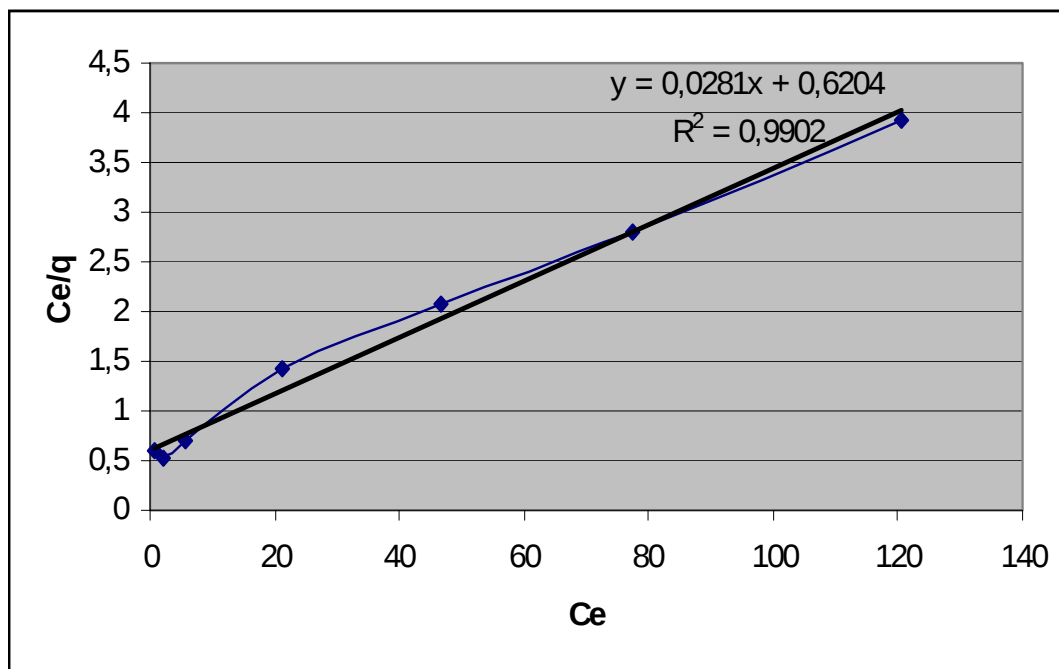


Figura 30. Isotherma de adsorción de Langmuir linealizada para Cr(III)

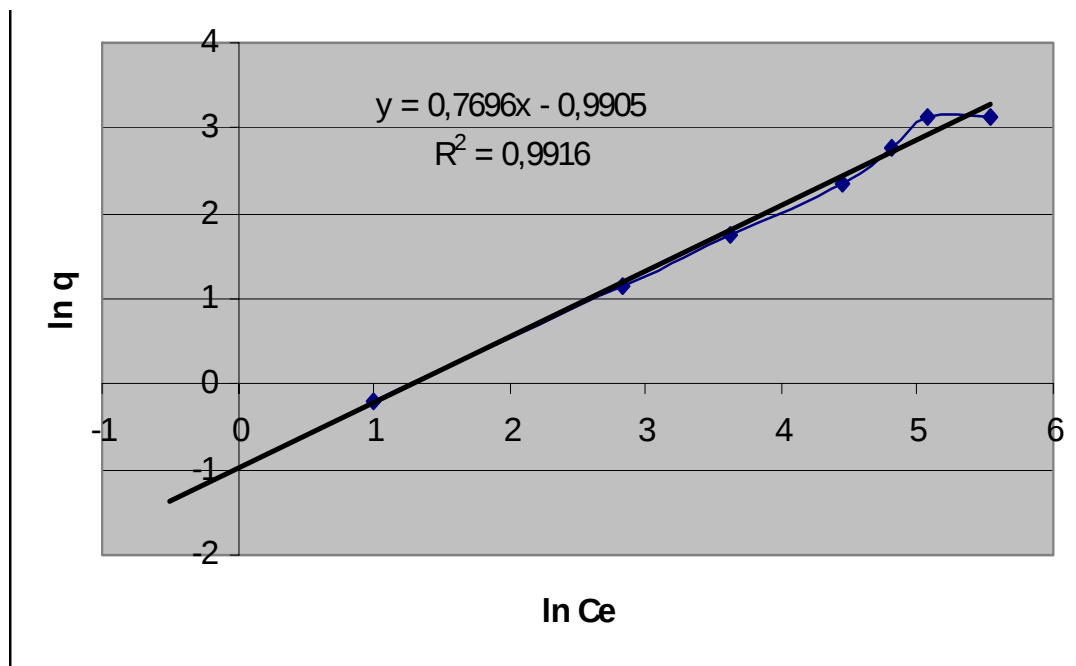


Figura 31. Isotherma de adsorción de Freundlich linealizada para Cr(VI)

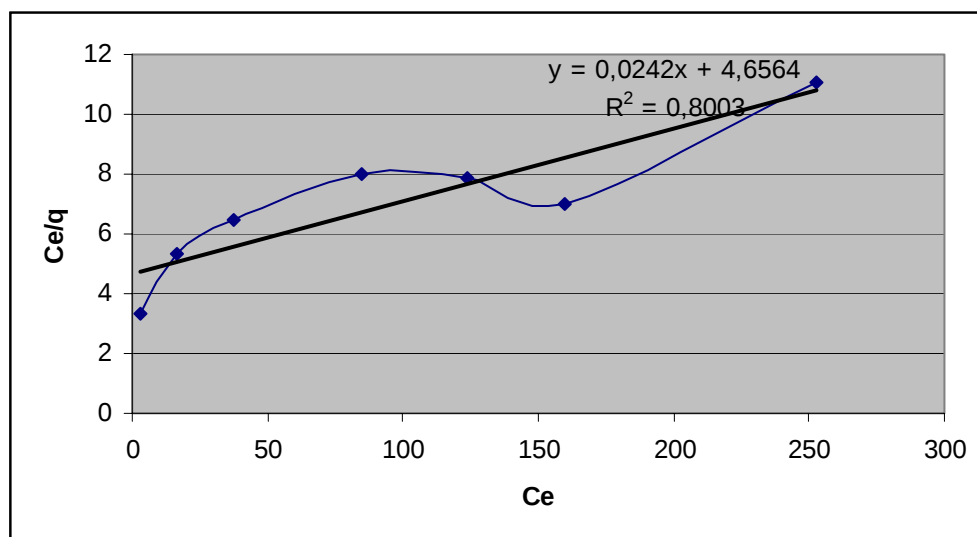


Figura 32. Isoterma de adsorción de Langmuir linealizada para Cr(VI)

Los coeficientes de correlación y los valores de K_F , $1/n$, $q_{\max}$ y b calculados de las ecuaciones que describen las isotermas se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Constantes de adsorción de Freundlich y Langmuir para Cr(III) y Cr(VI)

Componente	Freundlich			Langmuir		
	R^2	$1/n$	K_F	R^2	b	$Q_{\max}$
Cr (III)	0,9574	0,625	1,965	0,9902	0,045	35,59
Cr(VI)	0,9915	0,769	0,3714	0,8003	0,0052	41,32

Del análisis de las figuras y los datos se puede apreciar que el modelo que más ajusta los datos experimentales del proceso de biosorción de cromo trivalente con algas pardas del género *Sargassum sp.* es el de Langmuir, con un coeficiente de correlación de 0,9902 y una capacidad máxima de adsorción de 35.59 mg/g de biomasa. Para cromo hexavalente se ajusta mejor el modelo de Freundlich, con un coeficiente de correlación de 0,9915.

Los valores de $1/n$ menores de la unidad favorecen la captación del metal. La magnitud de los valores de b de 0,045 para Cr(III) y de 0,0052 para Cr(VI) reflejan una mayor afinidad entre el Cr(III) y el alga.

El modelo de Langmuir ajustado al proceso de adsorción de Cr(III) por alga parda *Sargassum sp.* se puede expresar como:

$$q = 35,59 \frac{0,045 C_f}{1 + 0,045 C_f}$$

El modelo de Freundlich para el proceso de adsorción de Cr(VI) puede expresarse como:

$$q = 0,3714 C_f^{0,769}$$

En la Tabla 13 se consignan los valores de q obtenidos utilizando los anteriores modelos y los determinados experimentalmente.

Tabla 13. Comparación de los valores de q_{eq} obtenidos en forma experimental y calculados según el modelo hallado.

<i>Ión</i>	C_f	q_{cal}	q_{exp}	<i>diferencia</i>
Cr(III)	0.531	0.831	0.8811	-0.051
	2.207	3.215	4.1283	-0.913
	5.695	7.260	8.1205	-0.860
	21.17	17.363	14.933	2.430
	46.77	24.127	22.443	1.684
	77.47	27.657	27.763	-0.106
	120.7	30.056	30.66	-0.604
Cr(VI)	2.697	0.797	0.8153	-0.019
	16.84	3.258	3.174	0.084
	37.4	6.017	5.765	0.252
	84.87	11.299	10.613	0.686
	123.6	15.087	15.77	-0.683
	159.9	18.391	22.84	-4.449
	252.9	26.164	22.8	3.364

La diferencia entre los valores experimentales y los calculados demuestran la aplicabilidad del modelo de Langmuir al proceso de adsorción de Cr(III) y el de Freundlich a Cr(VI) especialmente a bajas concentraciones iniciales.

6. CONCLUSIONES

Uno de los principales aportes de este trabajo es la caracterización de la pared celular del alga parda del género *Sargassum sp.* encontrándose grupos carboxilo, sulfato, amonio y fosfato así como cantidades significativas de metales livianos (Na, K, Ca y Mg). La presencia del grupo carboxilo se atribuye al alginato, principal componente de la pared celular del alga.

La biosorción de Cr(III) y Cr (VI) con *Sargassum sp.* es altamente dependiente del pH, este influye tanto en la carga superficial de la biomasa como en el grado de ionización de los iones en solución. Dicha dependencia puede ser debida a la naturaleza de las interacciones químicas del cromo con los componentes de la pared celular del alga.

La carga total de la superficie del alga a pH neutro es negativa (RCOO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) y en función del pH puede presentar carga positiva o negativa. A pH de 4 la biomasa expone más ligandos cargados negativamente que atraen iones positivos, mientras que a pH bajo la biomasa se encuentra cargada positivamente favoreciendo la atracción de aniones e incrementando la repulsión electrostática con los cationes, lo que explica por que la biosorción de Cr(III) se disminuye a bajos pH.

La capacidad de sorción de Cr(III) aumenta con el incremento del pH hasta un valor óptimo de 4, lo que supone una atracción electrostática entre las especies catiónicas de Cr(III) cargadas positivamente (Cr^{+3} , CrOH^{+2}) y los principales grupos funcionales presentes en el alga cargados negativamente a este pH.

En la biosorción de Cr(VI) a bajos pH (menores de 2) los grupos funcionales se protonan dando una carga superficial positiva que atrae las especies de cromo cargadas negativamente ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-}).

El pretratamiento de la biomasa no afecta significativamente el porcentaje de remoción de cromo. Para Cr(III) se aprecia un ligero incremento en la esterificación con metanol, posiblemente por la adición de grupos OH^- que favorecen la atracción electrostática. Para

Cr(VI) la protonación aumenta levemente el porcentaje de remoción, pero no lo suficiente, como para justificar la inversión adicional, teniendo en cuenta que al pH óptimo del proceso de 2 la biomasa se encuentra protonada.

La liberación de los metales presentes en la biomasa aumenta con el tiempo y con la concentración inicial de cromo en la solución. Esta liberación probablemente esta relacionada con propiedades de intercambio de iones del alga durante la captación de cromo. De los metales livianos presentes en la biomasa y liberados a medida que el cromo es sorbido, el Ca presenta una mayor liberación, debido a que se encuentra en mayor cantidad en la biomasa.

La espectroscopia infrarroja es una técnica muy útil para el estudio de los mecanismos de sorción. La comparación de los espectros del alga al natural con los del alga cargada con Cr(III) y Cr(VI), a diferentes concentraciones, reveló un cambio de posición de los picos de absorción de los enlaces C=O, C-O, evidenciando la formación de un quelato entre el Cr(III) y el ión carboxilato (RCOO^-), producto de la disociación del grupo carboxilo (COOH) del alginato contenido en el alga.

El equilibrio del proceso de biosorción de cromo se establece en los primeros 30 minutos. El cromo hexavalente desaparece de la solución siendo captado por la biomasa y reducido a cromo trivalente, el cual permanece en la solución, ya que a pH bajos, la remoción de Cr(III) es insignificante.

El estudio cinético para las dos formas iónicas de cromo estudiadas revela un proceso muy rápido en el cual el equilibrio se establece en los primeros 30 minutos y la cantidad sorbida no cambia con el tiempo. La cinética obedece la pseudo ecuación de segundo orden propuesta por Lagergren, la cual asume que el paso limitante de la tasa puede ser quimisorción, involucrando fuerzas de valencia compartidas o intercambio de electrones entre el cromo y la biomasa.

La respuesta inicial rápida del metal tiene importancia significativa práctica ya que facilitará el uso de columnas más cortas en la biosorción, que aseguren mayor eficacia y economía.

Los valores de los coeficientes de correlación obtenidos al ajustar los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich, sugieren que el proceso de biosorción de Cr(III) se adapta mejor al modelo de Langmuir mientras el de Cr(VI) al de Freundlich.

El alga parda tiene mayor afinidad por el Cr(III) ($b=0.045$) que por el Cr(VI) ($b=0.0052$), lo que indica una fuerte unión entre el cromo y los grupos activos de la biomasa, como es el caso de la formación de complejos.

Los resultados del presente estudio sugieren que el proceso de biosorción de cromo con biomasa seca de *Sargassum sp.* no está regido por un solo mecanismo como se suponía al inicio de esta investigación, sino que se lleva a cabo a través de varios mecanismos. Los iones Cr(III) son atraídos a la superficie del alga por fuerzas electrostáticas y allí se intercambian con el calcio y otros metales livianos y forma complejos con el ión carboxilato de los grupos carboxílicos contenidos en la biomasa.

El mecanismo predominante de la sorción de Cr(VI) es la reducción, la cual ocurre en los primeros 30 minutos y esta acompañada de una atracción electrostática entre los cationes de la biomasa protonada y los aniones de cromo hexavalente. El Cr(III) producto de la reducción del cromo hexavalente es captado en menor proporción, apreciándose la formación de complejos a concentraciones altas de Cr(VI) inicial.

En este trabajo el alga parda *Sargassum sp.* ha sido usada satisfactoriamente como agente sorbente para la remoción de Cr(III) y como agente reductor de Cr(VI) de soluciones sintéticas.

La utilización de *Sargassum sp.* como un agente reductor de Cr(VI) aumenta la posibilidad de utilizar este tipo de biomasa como una herramienta biotecnológica para la remediación de efluentes contaminados con cromo.

Este estudio proporciona una base para los estudios batch de equilibrio, el cual hace una importante contribución al entendimiento de los mecanismos de biosorción. Además la

información obtenida relacionada con el comportamiento cinético de este complejo sistema será útil en estudios posteriores en columnas y por ende en el diseño de este proceso para usos prácticos.

Se pudiera inferir, dado el comportamiento observado en la sorción del Cr(III), que la biomasa de algas pardas del género *Sargassum* se comporta como una resina quelante. Confirmando que el principal grupo responsable de la interacción con el metal es el grupo carboxilato del alginato.

7. RECOMENDACIONES

El poder reductor del *Sargassum sp.* quedó evidenciado en este estudio, sin embargo con el ánimo de elucidar si éste es el único mecanismo involucrado el en proceso se sugiere realizar estudios a nivel molecular por técnicas instrumentales, como espectroscopia fotoelectrón de rayos X (XPS), que permitan evaluar el estado de oxidación del cromo captado en la biomasa cuando ésta es expuesta a una solución de Cr(VI).

Realizar estudios para evaluar el efecto del metal en el potencial zeta del alga y corroborar la hipótesis planteada sobre el papel que juega la atracción electrostática en el proceso de biosorción de cromo.

Aunque el mecanismo de formación de complejos sugerido en este trabajo hace difícil el proceso de desorción, se recomienda realizar pruebas con otros solventes como EDTA y/o soluciones alcalinas.

BIBLIOGRAFÍA

- AKSU, Z. and KUTSAL, T. A bioseparation process for removing lead(II) ions from waste water by using *C. vulgaris*. Journal of Chemical and Technology Biotechnology, vol. 52, no. 1, p.109-118. 1991.
- BRIGDEN, K., LABUNSKA, I., STRINGER, R., JOHNSTON, P. SANTILLO, D. & ASHTON, J. Contaminantes orgánicos y metales pesados en vertidos y sedimentos del Riachuelo, Argentina, 2000, Apéndice 1 – perfiles toxicológicos para compuestos clave, Pag 21 - 26
- CAÑIZARES-VILLANUEVA R. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, Revista Latinoamericana de Microbiología, n 42, p.131 – 143, 2000
- CETINKAYA G. AKSU Z., ÖZTÜRK , KUTSAL T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. Process Biochemistry vol 34 p. 885–892, 1999.
- CHONG K. H. AND VOLESKY B. Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. Biotechnol. Bioeng. 47, 451±460. 1995
- CRIST, R.H., MARTIN, J.R., CRIST, D.R.,. Interactions of metals and protons with algae. Equilibrium constants and ionic mechanisms for heavy metal removal as sulfides and hydroxides. In: Smith, R.W., Ž. Misra, M. Eds. , Mineral Bioprocessing. pp. 275–287. 1991
- DANIEL SCHMITT, ANDREAS MUÈ LLER, ZSUZSA CSÖGÖR, FRITZ H. FRIMMEL AND CLEMENS POSTEN. The Adsorption Kinetics Of Metal Ions Onto Different Microalgae And Siliceous Earth. Wat. Res. Vol. 35, No. 3, pp. 779±785. 2001
- DAVIS T. A., VOLESKY B., VIEIRA. Sargassum Seaweed As Biosorbent For Heavy Metals. Wat. Res. Vol. 34 No. 17, Pp. 4270±4278, 2000.
- DUARTE, L. T. VILLAFRADES, R., LAVERDE D., PEDRAZA, J., MALDONADO A., GAMARRA Y., ESCALANTE, H. Algas marinas en la remoción de Fe y Mn presentes en drenajes ácidos de minas de carbón. IV congreso Nacional de Ciencia y Tecnología del Carbón. Valledupar p. 73 - 76. 2002
- FIGUEIRA M., VOLESKY B., MATHIEUH J., Instrumental Analysis Study of Iron Species Biosorption by Sargassum Biomass, Environ. Sci. Technol. V33,1840-1846,1999.
- FOUREST E. AND VOLESKY B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of Sargassum mutans. Environ. Sci. Technol. 30, 277±282, 1996.

GARCIA S., HIGUERA O., ESCALANTE H., Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción – desorción en algas marinas. Proyecto de grado. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. 2000

GARDEA-TORRESDEY J.L., GONZALEZ J.H., TIEMANN K.J., RODRIGUEZ O., Biosorption of cadmium, chromium, lead, and Zinc by biomass of medicago sativa (alfalfa). Department of Chemistry, The University of Texas at El Paso, El Paso,

GUIBAL, E.; ROULPH, C. LE CLOIREC, P. Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake. *Water Research*, vol. 26, p. 1139-1145, 1992.

HOLAN, Z.R., VOLESKY, B., PRASETYO, I., Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 41, p. 819-825. 1993

HOLAN, Z.R. VOLESKY, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 43, p. 1001-1009, 1994.

HUANG J. P., HUANG C. P. AND MOREHART A. L. Removal of heavy metals by fungal (*Aspergillus oryzae*) adsorption. In: *Heavy Metals in the Environment*, ed. J. P. Vernet, p. 329±349. Elsevier, London. 1991.

IVO A.H. SCHNEIDER, JORGE RUBIO, ROSS W. SMITH, Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation?. *International Journal Mineral Processing* 62 p. 11–120. 2001.

KRATOCHVIL, D. PIMENTEL, VOLESKY B., Removal of trivalent chromium by seaweed biosorbent. *Environmental Science and Technology*, vol. 32, p. 2693-2698. 1998.

KRATOCHVIL, D. VOLESKY, B. Advances in biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, vol. 16, p. 291-300. 1998

KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering*, , vol. 33, no. 7, p. 809-814, 1989.

MATHEICKAL J.T., QIMING YU, GAVIN M. WOODBURN. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Water Research*. Vol. 33, No. 2, pp. 335±342, 1999

MATHEICKAL J. T., YU Q. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine alga *Ecklonia radita*. *Water Sci. Technol.* 34, 1±7. 1996

MATHEICKAL J. T., FELTHAM J. YU Q. Cu(II) binding by marine alga *Ecklonia radita* biomaterial. *Environ. Technol.* 18, 25±34. 1997

NOURBAKHS M, SAGÇ Y, OĞ ZER D, AKSU Z, KUTSAL T, C, AGÇLAR A. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste waters. *Process Biochem*; vol 29 p.1–5, 1994

OZER N., AKSU Z., KUTSAL T. AND CAGLAR A. Adsorption isotherms of lead(II) and chromium(VI) on *Cladophora crispata*. Environ. Technol. Vol 15, 439±448. 1994.

PAGNANELLI F., PETRANGELI PAPINI M., TRIFONI M., TORO L., VEGLIO F., Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp biomass characterization and biosorption modeling, Environ. Science Technology vol 34 p. 2773–2778, 2000.

PAIRAT KAEWSARN, QIMING YU. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. Environmental Pollution 112 p. 209±213, 2001

PANCHANADIKAR VV, DAS RP. Biosorption process for removing lead(II) ions from aqueous effluents using *Pseudomonas* sp. Int J Environ Stud vol 46 p. 243–250, 1994.

RASCON A.E., TIEMANN K.J., DOKKEN K., GAMEZ G., PARSONS J.G., CHIANELLI R., GARDEA-TORRESDEY J.L.. Study of the binding mechanism of Heavy metals by inactivated tissues Of *solanum elaeagnifolium*,

SALA COSSICH E. GRANHEN C., TAVARES T. KAKUTA M. RAVAGNANI. Biosorption of chromium(III) by *Sargassum* sp. biomass Process Biotechnology EJB Electronic Journal of Biotechnology ISSN: 0717-3458. 2002S.

SCHIEWER, M.H. WONG, Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae, Chemosphere vol 41 pag. 271±282, 2000.

SCHNEIDER, I.A.H., Biossorcão de Metais Pessados com a Biomassa de Macrofitos Aquaticos, PhD Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre RS Brasil. 1995.

SOLISIO C., LODI A., CONVERTI A., BORGHI M., The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium(iii) by *sphaerotilus natans* from industrial wastewater. Wat. Res. Vol. 34, No. 12, pp. 3171±3178, 2000

STRANDBERG G. W., SHUMATE S. E. AND PARROT J. R. Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. Appl. Environ. Microbiol. 41, 237±245. 1981.

TAPIA SANHUEZA J., Fuentes de Contaminación por Cromo, Instituto de Química de Recursos Naturales, Universidad de Talca, Talca, Chile

TOBIN J. M., COPPER D. G. AND NEUFELD R. J. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. Appl. Environ. Microbiol. 47, 821±824. 1984

TSEZOS, M. and VOLESKY, B. Biosorption of uranium and thorium. Biotechnology and Bioengineering, 1981, vol. 23, p. 583-604.

TSEZOS M., Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. Hydrometallurgy 59, 2001 pag. 241–243

VEGLIO F, BEOLCHINI F, GASBARRO A. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochem* 1997;32:99–105.

VOLESKY B., MAY H. AND HOLAN Z. R. Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng.* 41, 826±829. 1993.

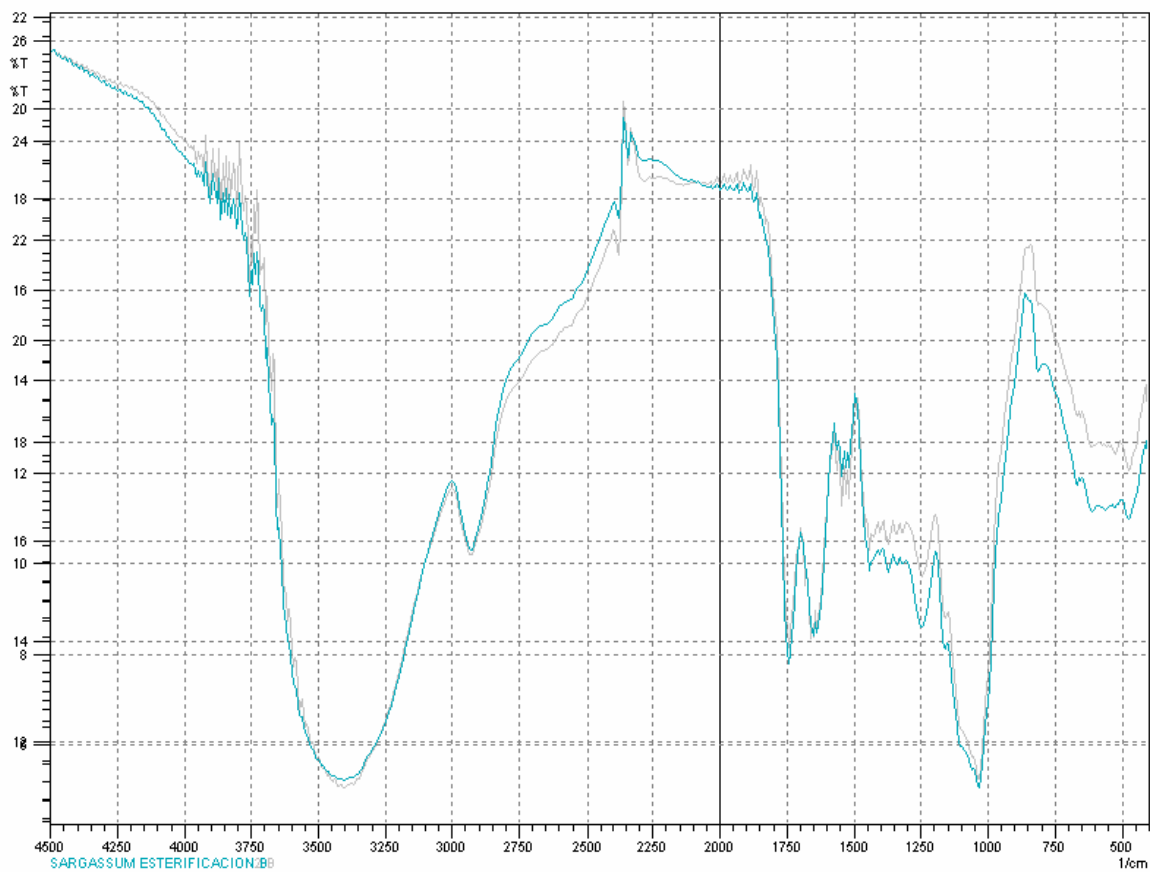
VOLESKY, B. Biosorbent materials. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 16, p. 121-125. 1986.

YEOUNG - SANGYUN , DONGHEEPARK, JONGMOON PARK, VOLESKY B. Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. *Environ. Science Technology* vol 35 p. 4353-4358, 2001.

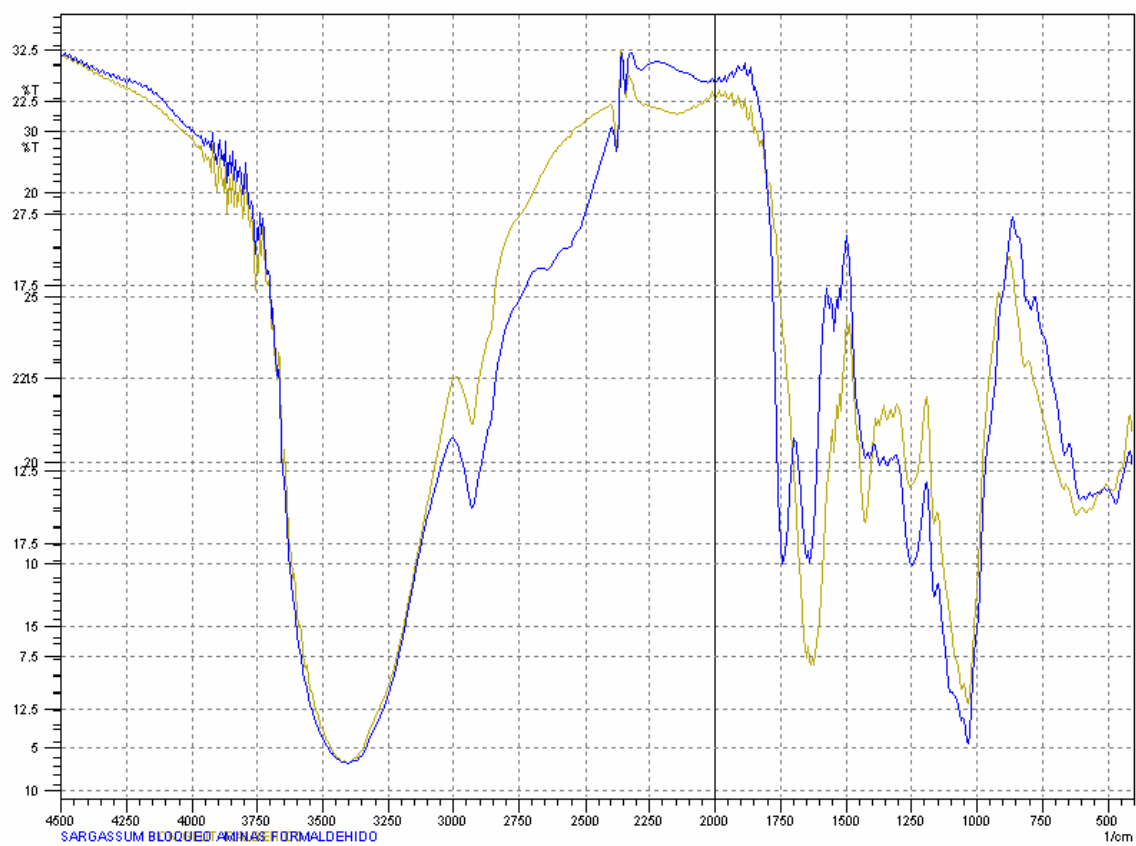
YESİM SAG, TUĞUL KUTSAL. Determination of the biosorption activation energies of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*. *Process Biochemistry* vol 35 801–807. 2000.

ZUMRIYE AKSU, DERYA AKPINAR. Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal* 7 p. 183 – 193, 2001.

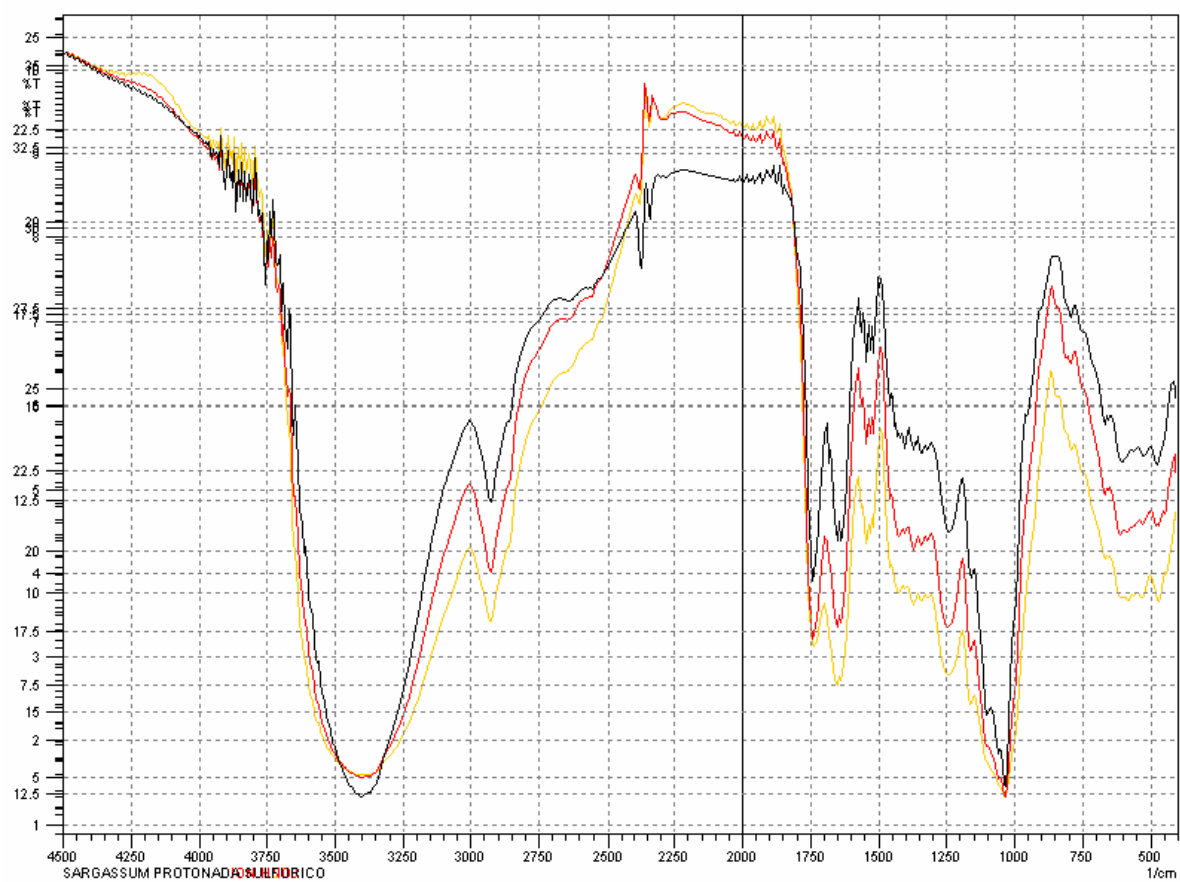
ANEXO 1
ESPECTROS INFRARROJO



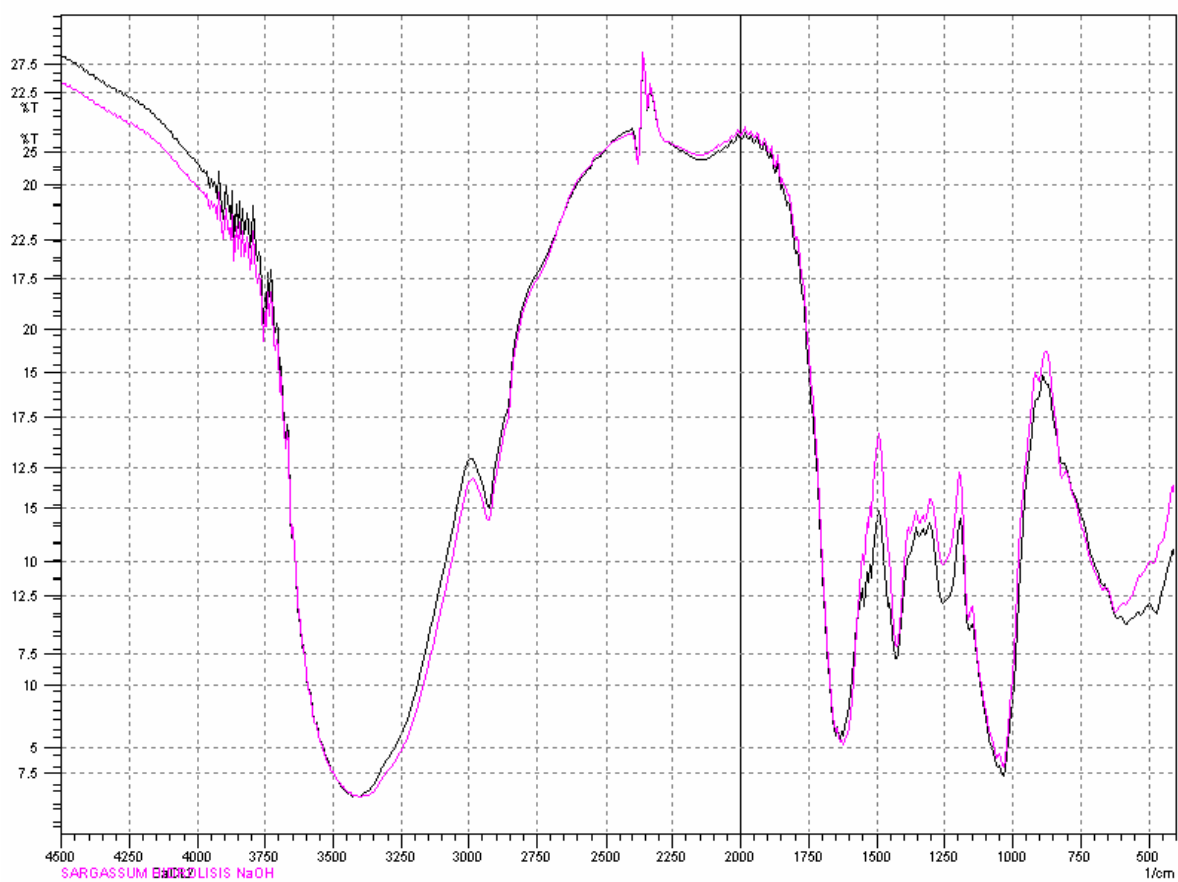
Espectros infrarrojo del *Sargassum sp.* esterificada con metanol a T ambiente (gris) y en caliente (azul).



Espectros infrarrojo del *Sargassum* sp. tratada con glutaraldehído (amarilla) y formaldehído y ácido fórmico (azul).



Espectros infrarrojo del *Sargassum sp.* protonada con sulfúrico (negra), nítrico (rojo), clorhídrico (amarillo).



Espectros infrarrojo del *Sargassum sp.* tratada con NaOH (morada) y CaCl₂ (negra).