

Tesis Doctoral

Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados

Areco, María del Mar

2011

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Areco, María del Mar. (2011). Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Areco, María del Mar. "Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2011.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

**“Métodos alternativos para el tratamiento de la
contaminación ambiental por metales pesados”**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos
Aires en el área Ciencias Biológicas

María del Mar Areco

Director de tesis: Dra. María dos Santos Afonso.
Consejero de Estudios: Dr. Enrique Rodríguez.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física
Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía

Buenos Aires, 2011.

Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados.

En la actualidad, diversos ambientes acuáticos naturales se encuentran contaminados por metales pesados y/o pesticidas producto del desarrollo industrial y agrícola de las últimas décadas. Los diversos métodos de depuración de efluentes contaminados en uso no siempre son efectivos y en general presentan altos costos de aplicación, por lo que es necesario desarrollar técnicas eficientes, de fácil aplicación, económicas y por sobre todo sustentables con el medio ambiente.

En la presente tesis se evaluaron las capacidades de adsorción de dos macroalgas marinas (*Ulva lactuca* y *Gymnogongrus torulosus*), una maleza (*Avena fatua*) y una microalga de agua dulce (*Asterococcus limneticus*) como posibles biosorbentes de plomo, cadmio, cobre y zinc; así como la adsorción de Glifosato por *U. lactuca*. También se estudió el efecto de la presencia de estos metales en el crecimiento de *A. fatua*, siendo el cobre y el zinc los metales que afectan el crecimiento de la maleza, mientras que el cadmio y el plomo presentan alta afinidad por las partículas orgánicas de los suelos quedando menos biodisponibles para la planta.

Las eficiencias de remoción de los distintos sustratos fueron determinadas en función del pH, la temperatura, el tiempo de contacto y las concentraciones iniciales de los distintos sorbatos. Los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich fueron aplicados a los resultados experimentales, siendo el modelo de Langmuir el que mejor describe la adsorción en todos los casos analizados. Las capacidades de adsorción aumentan con el pH y la energía libre del proceso muestra que el sistema es espontáneo. Los estudios cinéticos demostraron que la adsorción de los distintos sorbatos sigue una cinética de pseudo segundo orden para la mayoría de los casos estudiados.

Las eficiencias de remoción de los biomateriales soportados en matrices de agar y de HDPE se midieron y los resultados se compararon con los obtenidos para las suspensiones. Por último se evaluó la eficiencia de retención de *U. lactuca* empaquetada en columnas.

Palabras clave: biosorción, algas, malezas, metales pesados, glifosato, cinéticas.

Alternative methods for the treatment of environmental contamination with heavy metal

Nowadays, many natural aquatic environments are contaminated by heavy metals and / or pesticides due to industrial and agricultural development during the recent decades. Purification methods for contaminated effluents actually in use are not always effective and generally have high implementation costs, making necessary to develop efficient techniques, easy to apply, economic and environmentally sustainable.

In this PhD Dissertation the adsorption capacities of two marine macroalgae (*Ulva lactuca* and *Gymnogongrus torulosus*), a weed (*Avena fatua*) and a freshwater microalga (*Asterococcus limneticus*), were evaluated as potential biosorbents for lead, cadmium, copper and zinc, as well as the adsorption of glyphosate by *U. lactuca*. The effects of the presence of these metals in the growth of *A. fatua* were also studied. Results demonstrated that copper and zinc affect the growth of this weed, while cadmium and lead have high affinity for soil organic particles being less bioavailable for the plant.

The removal efficiencies of the different substrates were determined as a function of pH, temperature, contact time and initial concentrations of the different sorbates. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models were applied to the experimental results, and based on the results Langmuir model best describes the adsorption in all cases analyzed. The adsorption capacity increases with pH and free energy of the process shows that the system is spontaneous. Kinetic studies showed that, in most cases studied, the adsorption of different sorbates follows a pseudo second order kinetics.

Removal efficiencies of biomaterials supported in agar and HDPE matrices were measured and results were compared with those obtained for batch mode. Finally, adsorption efficiency for *U. lactuca* packed in columns we evaluated.

Keywords: biosorption, algae, weeds, heavy metals, glyphosate, kinetics.

Agradecimientos

- A Mary, por confiar en mí y darme la oportunidad y las herramientas para poder formarme como bióloga y desarrollar esta tesis.
- A la FCEyN y al INQUIMAE por el otorgamiento de lugar de trabajo.
- A la UBA y CONICET por su confianza y por las becas otorgadas que posibilitaron la realización de este trabajo.
- A la ANPCyT-FONCyT y la UBA por los aportes económicos para la realización de esta tesis.
- A mamá y Paulo por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida y mi carrera.
- A mi abuela por comprender todas mis ausencias y porque la adoro.
- A Carlos por su comprensión, apoyo y por tantas alegrías.
- A Gaby* y Sil* porque más que tías son hermanas.
- A mi familia toda, por ser y estar (tía Gresy incluida).
- A Alci por recorrer juntas de principio a fin el camino del doctorado y por complementarnos de *Ulva lactuca* a Glifosato.
- A Leila por su gran ayuda con las experiencias de *A. fatua*.
- A Rena la teacher, por sus clases de estadística y cinética química.
- A mis otros compañeritos de labo con los cuales compartimos más de un interés y muchos lindos momentos: Jose*, Euge*, Rosa* y Romi*.
- A mis amigos del alma: Diana*, Maru*, Patito*, Babe*, Gise*, Lu*, Pablo*, Guille*, Sofi*, Petu*, Dani*, Milly*, Vinco* y Gas*, que compartieron conmigo todos estos años en los que me hice doctora.
- A Ricardo que gracias a sus pasajes hizo posible que pudiese asistir a cursos y congresos internacionales que contribuyeron a mi formación.
- A Sergio y al INA por sus aportes a la presente tesis.
- A la Dra. Marina Ciencia y al Dr. José Estevez por el material de *G. torulosus*.
- A la Dra. Cecilia Rodríguez por su colaboración.
- A Enrique Rodríguez por ser mi consejero de estudios.
- A Gustavo Curuchet por confiar en mí para lo que sigue.

* Todos merecen igual agradecimiento por lo que comparten el primer lugar.

Indice

Resumen.....	i
Abstract.....	iii
Agradecimientos.....	v
Indice	1
Sección I - Objetivos	5
Sección II - Introducción.....	9
Capitulo II.1 - El agua.....	11
Capitulo II.2 - Contaminación	13
II.2.1 - Parámetros medio ambientales.	13
II.2.2 - Fuentes de contaminación y control.	14
II.2.3 - Efectos de la contaminación del agua.	15
II.2.4 - Principales contaminantes.	16
II.2.4.1 - Metales pesados.....	17
II.2.4.1.1 - Cadmio.....	19
II.2.4.1.2 - Cobre.	20
II.2.4.1.3 - Plomo.....	20
II.2.4.1.4 - Zinc.	21
II.2.4.2 - Los plaguicidas.	22
II.2.4.2.1- Glifosato.....	22
II.2.5 - Métodos de depuración.....	25
II.2.5.1 - Biorremediación.	26
Capitulo II.3 - Equilibrio de adsorción.....	27
II.3.1 - Definición de adsorción y biosorción.....	27
II.3.2 - Factores que afectan la biosorción.	28
II.3.3 - Biosorción en el medio ambiente.	28
II.3.4 - Biosorción de iones metálicos.....	29
II.3.5 - Adsorción de plaguicidas.	30
II.3.6 - Isotermas de adsorción. Modelos.	31
II.3.6.1 - Modelo de Langmuir.	31
II.3.6.2 - Modelo de Freundlich.....	32
II.3.6.3 - Modelo de Dubinin-Radushkevich.	33
II.3.6.4 - Modelo de Temkin.....	34
II.3.7 - Adsorción en columnas.....	34
II.3.8 - Desorción en columnas.....	35
Capitulo II.4 - Tipos de Biosorbentes	37

II.4.1 - Algas.....	37
II.4.1.2 - <i>Ulva lactuca</i>	38
II.4.1.3 - <i>Gymnogongrus torulosus</i>	40
II.4.1.4 - <i>Asterococcus limneticus</i>	42
II.4.2 - Malezas.....	42
II.4.2.1 - <i>Avena fatua</i>	43
Capitulo II.5 - Dinámica de Adsorción.....	44
II.5.1 - Sitios de unión.....	44
II.5.2 - Efectos del pH en el proceso de biosorción.....	45
II.5.3 - Efectos de la temperatura en el proceso de biosorción.....	46
II.5.4 - Efecto de la presencia de otros cationes en el proceso de biosorción.....	46
II.5.5 - Cinéticas de biosorción. Modelos.....	47
II.5.5.1 - Modelo de pseudo-primer orden.....	47
II.5.5.2 - Modelo de pseudo-segundo orden.....	48
II.5.5.3 - Modelo de difusión Intra- partícula.....	48
Sección III - Materiales y Métodos.....	51
Capitulo III.1 - Obtención del material adsorbente y su procesamiento.....	53
III.1.1 - <i>Ulva lactuca</i> y <i>Gymnogongrus torulosus</i>	53
III.1.2 - <i>Avena fatua</i>	53
III.1.3 - Tratamiento del material biológico.....	53
III.1.4 - <i>Asterococcus limneticus</i>	54
III.1.4.1- Preparación de cultivos.....	54
III.1.5. - <i>Ulva lactuca</i> fijada en diferentes matrices.....	54
III.1.5.1 - <i>Ulva lactuca</i> fijada en agar.....	55
III.1.5.2 - <i>Ulva lactuca</i> fijada en polietileno de alta densidad.....	56
Capitulo III.2 - Preparación de soluciones sintéticas.....	58
III.2.1 - Metales.....	58
III.2.2 - Glifosato.....	58
Capitulo III.3 - Sistema experimental.....	59
III.3.1 - Adsorción en suspensión.....	59
III.3.1.1 - Adsorción en suspensión de metales pesados.....	59
III.3.1.1.1 - Cinéticas.....	59
III.3.1.1.2 - Isotermas.....	60
III.3.1.2 - Adsorción en suspensión de glifosato.....	61
III.3.1.3 - Adsorción en suspensión de glifosato mediado por cobre(II).....	61
III.3.2 - Variación del pH de biosorción.....	62
III.3.3 - Variación de la temperatura de biosorción.....	62
III.3.4 - Adsorción en columnas.....	62

III.3.5. - Recuperación de metales adsorbidos. Desorción.....	64
III.3.6 - Efecto de los metales sobre el crecimiento de <i>A. fatua</i>	64
Capitulo III.4 - Determinaciones analíticas.....	66
III.4.1 - Plomo y Cadmio.....	66
III.4.2 - Zinc.....	66
III.4.3 - Cobre.....	67
III.4.4 - Glifosato.....	67
III.4.5 - Análisis estadístico.....	68
Capitulo III.5 - Caracterización del biomaterial por métodos analíticos instrumentales.....	69
Sección IV - Resultados.....	71
Capitulo IV.1 - <i>Ulva lactuca</i>	73
IV.1.1 - Adsorción de metales pesados.....	73
IV.1.2 - Alga libre en suspensión.....	73
IV.1.2.1 - Cinética de biosorción.....	73
IV.1.2.2 - Efecto de la temperatura.....	78
IV.1.2.3 - Isotermas de adsorción en suspensión.....	80
IV.1.2.4 - Parámetros termodinámicos.....	83
IV.1.2.5 - Influencia del pH.....	85
IV.1.3 - Adsorción sobre <i>Ulva lactuca</i> soportada en diferentes matrices.....	85
IV.1.3.1 - Alga fijada en agar.....	86
IV.1.3.2 - Alga fijada en HDPE.....	89
IV.1.4 - Adsorción - Desorción en columnas.....	90
IV.1.4.1 - Adsorción - Desorción en columnas. Soluciones mono metálicas.....	90
IV.1.4.2 - Adsorción - Desorción en columnas. Soluciones binarias de metales.....	92
IV.1.5 - Adsorción de glifosato.....	93
IV.1.6 - Caracterización del biomaterial.....	97
IV.1.7 - Discusión.....	101
Capitulo IV.2 - <i>Gymnogongrus torulosus</i>	103
IV.2.1 - Cinética de Biosorción.....	103
IV.2.2 - Efecto de la temperatura.....	108
IV.2.3 - Isotermas de adsorción en suspensión.....	110
IV.2.4 - Parámetros termodinámicos.....	114
IV.2.5 - Influencia del pH.....	115
IV.2.6 - Caracterización del biomaterial.....	116
IV.2.7 - Discusión.....	118
Capitulo IV.3 - <i>Avena fatua</i>	120
IV.3.1 - Cinética de biosorción.....	120

IV.3.2 - Isotermas de adsorción en suspensión.....	124
IV.3.3 – Parámetros termodinámicos.....	129
IV.3.4 - Influencia del pH.....	130
IV.3.5 - Efectos de los metales sobre el crecimiento de <i>A. fatua</i>	131
IV.3.6 - Caracterización del biomaterial.....	135
IV.3.7 - Discusión.....	136
Capitulo IV.4 - <i>Asterococcus limneticus</i>	138
IV.4.1 - Cinética de biosorción.....	138
IV.4.2 - Isotermas de adsorción en suspensión.....	142
IV.4.3 – Parámetros termodinámicos.....	146
IV.4.4 - Discusión.....	147
Sección V - Conclusiones.....	149
Capitulo V.1 - Diferencias en la captación de los sorbatos.....	151
V.1.1 - Entre distintos tipos de biomasa.....	151
V.1.2 - Adsorción de glifosato.....	153
V.1.3 - Efecto del pH.....	153
V.1.4 - Influencia de la temperatura.....	154
V.1.5 – Sorbato en suspensión, fijado en matrices o en columnas.....	154
Ventajas en el desarrollo de este tipo de tecnologías.....	156
Conclusiones generales.....	157
Sección VI - Bibliografía.....	159
VI - Referencias Bibliográficas.....	161

Sección I - Objetivos

El aumento de la contaminación de las aguas naturales producida por agentes antropogénicos, las estrictas legislaciones de algunos países y la preocupación pública por el medio ambiente han llevado a desarrollar técnicas novedosas para el tratamiento de los contaminantes presentes en las mismas. Un importante número de técnicas tales como la filtración, osmosis inversa, precipitación química, intercambio iónico, electrodeposición y adsorción han sido utilizadas con diferentes grados de éxito para la remoción de los metales tóxicos que contaminan los ambientes acuáticos (Schiewer y Volesky, 1995). La biosorción, es uno de los métodos de depuración de efluentes contaminados más prometedores no solo por la eficiencia en la remoción de iones en solución sino por la fácil implementación y los bajos costos de ésta tecnología emergente. El potencial desarrollo de este tipo de tecnología sustentable plantea desafíos que requieren llevar a cabo investigaciones de tipo interdisciplinarias.

El objetivo de este trabajo es utilizar distintos tipos de biomazas como posibles biosorbentes de metales pesados y plaguicidas, y estudiar su potencial utilización como depuradores de efluentes contaminados, con el fin de desarrollar una técnica de depuración efectiva, económica y sin efectos secundarios sobre el medio ambiente. La implementación de la biosorción tiene como objetivo remover distintos contaminantes de los cursos de agua hasta alcanzar los bajos límites de concentración establecidos para los mismos.

Los resultados obtenidos permitirán también tener una primera aproximación de cómo es la interacción en medios naturales de este tipo de contaminantes con especies de algas y malezas, a partir de la evaluación de los mecanismos de interacción biomasa-contaminante, para poder evaluar los efectos adversos a largo plazo que los mismos pueden tener en un ecosistema natural.

Para el desarrollo de esta tesis se seleccionaron como posible material adsorbente, dos macroalgas marinas, una microalga de agua dulce y una maleza cosmopolita. Entre los metales comúnmente presentes en aguas naturales contaminadas fueron seleccionados el cobre, zinc, cadmio y plomo, y entre los plaguicidas se seleccionó el glifosato (PMG) por su utilización intensiva y extensiva en los cultivos de soja.

Sección II - Introducción

Capítulo II.1 - El agua

El agua es uno de los principales elementos para la vida, tanto para los ecosistemas acuáticos como para los terrestres. Las características químicas del agua la convierten en un buen solvente para distintas sales y gases esenciales para la supervivencia de las especies, así como también para los metales pesados y herbicidas, que generalmente son tóxicos.

Uno de los factores más importantes que determina la distribución global de la flora y la fauna es el agua. A lo largo de la evolución, las plantas y los animales se han especializado y adaptado a los excesos o a las deficiencias en la disponibilidad de agua (Strahler y Strahler, 1989). Las aguas naturales son sistemas abiertos y dinámicos que reciben y entregan variadas cantidades de masa y energía para mantener un estado de equilibrio (Stumm y Morgan, 1981).

El agua está en continuo movimiento y puede cambiar rápidamente de un estado de materia (sólido, líquido o gaseoso) a otro a las temperaturas y presiones existentes en la superficie de la tierra. Por consiguiente, el agua se está moviendo constantemente entre la hidrósfera, la atmósfera, la litósfera y la biósfera. Esta circulación interminable del agua de la tierra se denomina ciclo hidrológico, el cual determina muchas interrelaciones cruciales entre partes diferentes del sistema Tierra (Tarbuck y Lutgens, 1999).

La cantidad de agua que hay en la tierra es de alrededor de 1360 millones de kilómetros cúbicos, el 97.2 por ciento es agua que forma parte de los océanos; los casquetes polares y los glaciares representan un 2.15 por ciento del total, y sólo el 0.64 por ciento es el agua presente en lagos, corrientes de agua superficiales, aguas subterráneas y la atmósfera (Fig. II.1) (Tarbuck y Lutgens, 1999). Las aguas de este último grupo son las que son susceptibles de ser potabilizadas.

Nuestra sociedad súper industrializada necesita de grandes aportes de agua dulce para mantenerse en funcionamiento. Los habitantes de las ciudades consumen una cantidad de agua que oscila entre 150 y 400 litros por persona por día. Los procesos de refrigeración de aire y de plantas energéticas así como la producción de energía, agricultura, ganadería y recreación, entre otras, utilizan

grandes cantidades de agua (Strahler y Strahler, 1989).

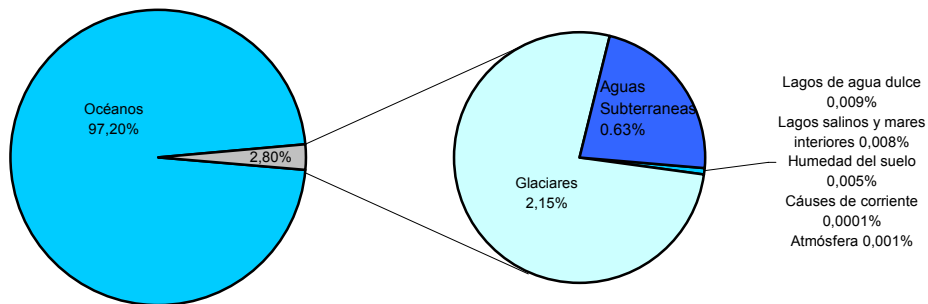


Figura II.1: Distribución de aguas de la tierra. Fuente: Adaptado de “Ciencias de la tierra”.

En el mundo alrededor de 1400 millones de personas viven sin agua potable, de las cuales 7 millones mueren anualmente a causa de enfermedades relacionadas con este recurso. Además, alrededor de 450 millones de personas sufren escasez de agua (Colangelo y Abbiatti, 2003). En Argentina, los ríos de llanura de la región litoral y los cursos de agua originados en la cordillera andina son las principales fuentes de abastecimiento de agua. En ciertas regiones como en el centro del país existen zonas en donde no se dispone de fuentes superficiales por lo que la fuente principal de abastecimiento son aguas subterráneas salobres las que presentan a menudo compuestos tóxicos como el arsénico y el flúor. Muchos de los ríos de llanura son las fuentes principales de las que ciudades y poblados se abastecen de agua dulce para consumo. Muchos de estos ríos presentan concentraciones de contaminantes, como metales pesados, que fluctúan dependiendo de, por ejemplo, las variaciones en el caudal del río (Villar et al., 2002).

Capítulo II.2 - Contaminación

Debido al incremento de la población mundial, principalmente en áreas urbanas, la disposición de aguas residuales domésticas e industriales se ha convertido en un serio problema de contaminación del medio ambiente. La mayoría de los vertidos de aguas residuales que se producen en el mundo se disponen a los cursos de aguas naturales sin ningún tipo de tratamiento previo.

El diccionario define la polución como: “la contaminación de los suelos, el agua o la atmósfera por la descarga de sustancias nocivas”. Se pueden encontrar muchas definiciones, pero de todas quizás la más general y aceptable sea: “la polución resulta cuando hay un cambio en los parámetros ambientales que afectan el equilibrio propio del ambiente en cuestión”.

La contaminación de las aguas puede provenir de fuentes naturales o antropogénicas. Entre las primeras se encuentran elementos tóxicos como el plomo, el arsénico y el mercurio que están presentes en la corteza terrestre, así como los hidrocarburos. La contaminación antropogénica se origina principalmente a partir de la industria, los vertidos urbanos, la agricultura, la ganadería y la navegación.

II.2.1 - Parámetros medio ambientales.

Una de las características del medio ambiente es que está sujeto a continuos cambios los que mantienen el equilibrio del ecosistema, un ejemplo son los océanos, especialmente las costas y los estuarios.

Los parámetros físicos, químicos y/o biológicos que caracterizan los distintos cursos de agua no son valores fijos sino que fluctúan en un rango determinado. Las variaciones pueden ser espaciales, (las características del curso de un río pueden fluctuar a lo largo de su cauce); o temporales (diarias, estacionales, anuales), las cuales pueden ser cíclicas o no. Dentro de los parámetros físicos que caracterizan a un cuerpo de agua se encuentran la temperatura, los sólidos en suspensión, el color; dentro de los químicos se incluyen el pH, la conductividad, la salinidad, la demanda química y biológica de oxígeno, la alcalinidad, el carbono orgánico disuelto, los compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos, los potenciales de oxidación-reducción, el oxígeno disuelto; la

biomasa y la producción primaria son algunos de los parámetros biológicos.

II.2.2 - Fuentes de contaminación y control.

Las principales fuentes de contaminación acuática pueden clasificarse como urbanas, industriales y agrícolas.

Durante muchos años, el principal objetivo de la eliminación de residuos urbanos fue tan solo reducir su contenido en sustancias que demanden oxígeno, sólidos en suspensión, compuestos inorgánicos disueltos (en especial compuestos de fósforo y nitrógeno) y bacterias dañinas. En los últimos años por el contrario, se ha hecho más hincapié en mejorar los medios de eliminación de los residuos sólidos producidos por los procesos de depuración.

Las características de las aguas residuales industriales pueden diferir de acuerdo al tipo de industria de la cual se trate (Tabla II.1). El impacto de los vertidos industriales depende no solo de sus características comunes, como la demanda bioquímica de oxígeno, sino también de su contenido en sustancias orgánicas e inorgánicas específicas. Hay tres opciones, que no son mutuamente excluyentes, para controlar los vertidos industriales: el control puede tener lugar donde se generan los residuos dentro de la planta; las aguas pueden tratarse previamente y descargarse en el sistema de depuración urbana; o pueden depurarse por completo en la planta y ser reutilizadas o vertidas sin más en las corrientes de agua.

La agricultura y la ganadería comercial, son la fuente principal de muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas superficiales y subterráneas. Estos contaminantes incluyen plaguicidas, sedimentos procedentes de la erosión de las tierras de cultivos y compuestos de fósforo y nitrógeno que, en gran parte, proceden de los residuos animales y de los fertilizantes comerciales. Las deposiciones animales tienen un alto contenido de fósforo, nitrógeno, metano y a menudo albergan organismos patógenos.

La utilización de los cursos de agua con fines recreativos también puede ser una fuente de contaminación, ya que las embarcaciones producen productos de combustión que son vertidos en las aguas y ruidos que afectan a la fauna autóctona. A estos factores debe agregarse el de los residuos producidos y vertidos al cuerpo de agua debido a la ausencia de conciencia ambiental de las personas a la hora de realizar la disposición de los mismos.

En los ríos se forman importantes depósitos de contaminantes los cuales proceden de las estaciones depuradoras, de los residuos de dragados, de las graveras y de los residuos urbanos. A su vez, los ríos transportan estos contaminantes hacia su desembocadura en los mares.

Las descargas accidentales y a gran escala de petróleo también son una importante causa de contaminación la cual afecta también a la atmósfera ya que los gases son solubles en vapor de agua. El petróleo vertido en las aguas se degrada por procesos físicos, químicos y biológicos. Al principio, un vertido de petróleo se extiende con rapidez sobre la superficie del agua y la evaporación de los compuestos volátiles se produce rápidamente. Las fracciones remanentes más pesadas se dispersan en el agua en forma de pequeñas gotas, que terminan siendo descompuestas por bacterias y otros microorganismos. La velocidad en la que se producen los procesos mencionados dependerá del clima, del estado del agua en donde fue vertido y del tipo de petróleo.

II.2.3 - Efectos de la contaminación del agua.

Los efectos de la contaminación del agua incluyen no solo los que afectan al medio ambiente sino también los que afectan a la salud humana, hace tiempo que se conoce de la peligrosidad de sustancias inorgánicas, como el mercurio, el arsénico, el cadmio, el plomo, o los plaguicidas, entre otros.

Los lagos son especialmente vulnerables a la contaminación. La eutroficación, se produce cuando el agua se enriquece de modo artificial con nutrientes, lo que conlleva a un crecimiento anormal de las macrófitas lo que a su vez significa más materia orgánica en descomposición, más bacterias necesarias para degradar esa materia orgánica, y mayor consumo de oxígeno disuelto. Los fertilizantes químicos arrastrados por el agua desde los campos de cultivo junto con los desechos cloacales son los principales responsables de este efecto. El proceso de eutroficación puede ocasionar mal olor por la liberación de metano, cúmulo de algas, crecimiento denso de las plantas con raíces, la acumulación de sedimentos, así como cambios químicos, tales como la precipitación del carbonato de calcio en las aguas duras.

II.2.4 - Principales contaminantes.

En la actualidad la fuente más importante de contaminación, sin duda, es la provocada por el hombre. El aumento poblacional y la industrialización suponen un mayor uso de agua y de generación de residuos, muchos de los cuales son desechados en cursos de aguas naturales. Ejemplos de fuentes de contaminación por metales pesados son: las curtiembres cuyos desechos con exceso de Cu(II) y/o Cr(VI) pasan directamente al agua; las industrias de combustible y energía que generan millones de toneladas de As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se y Zn por año; la industria del metal que adiciona al medio ambiente 0.39 millones de toneladas por año de algunos metales; mientras que la agricultura contribuye con 1.4 millones de toneladas por año (Gadd y White, 1993).

A continuación se detallan los principales contaminantes del agua:

- Aguas residuales y otros residuos que demandan oxígeno (en su mayor parte materia orgánica).
- Agentes infecciosos.
- Nutrientes vegetales que pueden estimular el crecimiento de las plantas acuáticas. Productos químicos, incluyendo los plaguicidas, diversos productos industriales, los detergentes y los productos de la descomposición de otros compuestos orgánicos (Tabla II.1).
- Hidrocarburos, principalmente el petróleo (especialmente el procedente de los vertidos accidentales) (Tabla II.1).
- Minerales inorgánicos y otros compuestos químicos.
- Sedimentos formados por partículas del suelo y minerales arrastrados por las tormentas y escorrentías desde las tierras de cultivo, los suelos sin protección y las explotaciones mineras.
- Sustancias radioactivas procedentes de los residuos producidos por la minería, las centrales nucleares y el uso industrial, médico y científico de materiales radioactivos.
- El calor también puede ser considerado un contaminante cuando la temperatura del agua empleada en la refrigeración de las fábricas y las centrales energéticas difiere respecto de la temperatura de las aguas naturales de las cuales se abastecen.
- En lo que se refiere a la contaminación antropogénica hay cuatro focos

principales de contaminación: la industrial, los vertidos urbanos, la navegación, la agricultura y la ganadería.

Tabla II.1: Fuentes industriales de sustancias contaminantes.

Industria	Sustancias contaminantes principales
Construcción	Sólidos en suspensión, metales, pH
Minería	Sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, pH, cianuros
Energía	Calor, hidrocarburos y productos químicos
Textil y piel	Cromo, taninos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, ácido acético y fórmico, sólidos en suspensión
Locomoción	Aceites lubricantes, pinturas y aguas residuales
Navales	Petróleo, productos químicos, disolventes y pigmentos
Siderurgia	Cascarillas, aceites, metales disueltos, emulsiones y ácidos
Química Inorgánica	Hg, P, fluoruros, cianuros, amoníaco, nitritos, ácido sulfhídrico, F, Mn, Mo, Pb, Ag, Se, Zn, etc. y los compuestos de todos ellos
Química Orgánica	Organohalogenados, compuestos cancerígenos, biocidas, etc.
Fertilizantes	Nitratos y fosfatos
Pastas y Papel	Sólidos en suspensión y otros que afectan al balance de oxígeno
Plaguicidas	Organohalogenados, organofosforados, compuestos cancerígenos, biocidas, etc.
Pinturas, barnices y tintas	Compuestos organoestañicos, compuestos de Zn, Cr, Se, Mo, Ti, Sn, Ba, Co, etc.

Fuente: Adaptado de "Ciencias de la tierra y del medio ambiente" (Echarri Prim, 1998).

II.2.4.1 - Metales pesados.

Los metales pesados son uno de los principales contaminantes de aguas marinas, terrestres, industriales, y hasta de aguas tratadas. El aumento de la concentración de metales pesados en aguas naturales se debe, principalmente, a los efluentes industriales los cuales no cumplen con los niveles de descarga establecidos a nivel gubernamental. En Argentina la contaminación de ambientes naturales por metales pesados ha sido reportada por varios autores (Beltrame et al., 2009; Botté et al., 2010; De Siervi et al., 2005; Fernández Severini et al., in press).

Se denominan metales pesados a aquellos elementos químicos que poseen

peso atómico comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg), y que presentan un peso específico mayor a 4 ($\text{gr}\cdot\text{cm}^{-3}$) (Greenwood y Earnshaw, 2001). Los seres vivos necesitan, aunque en pequeñas concentraciones, de muchos de estos metales para el funcionamiento de su metabolismo. Lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse y el tipo de especie que forman en un determinado medio (Greenwood y Earnshaw, 2001). Estos se encuentran en las aguas en forma de coloides orgánicos e inorgánicos, partículas minerales (sólidos en suspensión) y fases disueltas (cationes o iones complejos en solución) (Tabla II.2).

Tabla II.2: Concentraciones típicas de iones inorgánicos en aguas superficiales

Ion	Rango ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Media ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
Constituyentes principales		
Ca^{2+}	10 – 100	40
Mg^{2+}	2 – 50	10
Na^+	5 – 200	30
HCO_3^-	50 – 400	230
Cl^-	2 – 200	16
SO_4^{2-}	2 – 200	30
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	6 - 70	20
Constituyentes menores		
K^+	1 – 10	2
Sr^{2+}	< 5	0.1
Fe^{2+}	< 5	0.1
Mn^{2+}	S.I.	S.I.
NO_3^-	< 10	1.0
F^-	< 4	0.2
PO_4^{3-}	S.I.	S.I.
Constituyentes trazas (10^{-5} M)		
Muchos elementos caen dentro de esta categoría		

Los metales pesados pueden ser agrupados de acuerdo a sus propiedades químicas fundamentales (Tabla II.3). Los metales de tipo A tienden a formar cationes que reaccionan con iones cargados negativamente como el oxígeno y las

partículas suspendidas, estos son los que se acumulan mayoritariamente en suelos y sedimentos. Los metales tipo B tienden a formar complejos más estables o compuestos orgánicos, haciendo más fácil su transporte en ambientes acuáticos (Allen et al., 1998).

Tabla II.3: Propiedades químicas de metales traza

Tipo A	Tipo B
Fe, Mn, Co, Cr	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Ag, Hg
Forma iones inorgánicos en agua de mar	Forma complejos orgánicos en agua de mar
Reacciones de partículas (precipitación, adsorción, floculación)	Reacciones biológicas (asimilación, biosorción)
Removido por sedimentación	Removido por mareas

Fuente: Extraído de "Metals in Surface Waters" (Allen et al., 1998)

Dependiendo del grado de interés y del impacto de los diferentes metales, estos pueden ser divididos en cuatro categorías: a) metales pesados tóxicos; b) metales estratégicos; c) metales preciosos; d) radionucleídos. En términos de cuidado del medio ambiente, las categorías a) y d) son las de mayor interés por su toxicidad y por estar presentes en la descarga de los efluentes industriales (Volesky y Holan, 1995).

El medio acuático actúa como un "dispersante" natural de los contaminantes por lo que, mientras en un sistema árido los contaminantes tienden a quedar retenidos "in situ", en regiones húmedas éstos serán rápidamente incorporados a los suelos para pasar por lavado total o diferencial a las aguas subterráneas, ríos, lagos o mares, extendiendo así el problema.

II.2.4.1.1 - Cadmio.

El cadmio es un metal blanco cuya masa molar relativa es $112.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, funde a 321°C y entra en ebullición a 767°C . Este elemento no se encuentra libre en la naturaleza sino en forma de sales (Mellor, 1958) o asociado a distintos minerales de Zn, Pb y Cu (Colangelo y Abbiatti, 2003).

El cadmio llega a los ambientes acuáticos a través de las industrias de galvanizados metálicos, de baterías de cadmio-níquel, de fertilizantes fosfatados, amalgamas dentarias, lámparas incandescentes, minería, pigmentos, estabilizantes, etc. También tiene aplicación en las centrales atómicas en donde sirve como adsorbente de neutrones en los reactores nucleares (Colangelo y

Abbiatti, 2003; Valdman y Leite, 2000).

El cadmio y sus compuestos se encuentran clasificados como carcinógenos para humanos y debido a su toxicidad se encuentra sujeto a una de las legislaciones más severas en términos ambientales y de salud humana. En el agua el cadmio aumenta su toxicidad al actuar sinérgicamente con otras sustancias presentes y puede incorporarse a los peces a través de dos rutas principales: ingestión e introducción en las escamas (Oyarzun y Higuera, 2005). En la franja costera bonaerense se observó que en general la concentración de este metal disminuye a medida que nos alejamos de la orilla en donde los valores encontrados en los distintos puntos de muestreo fueron del orden de los $0.9 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Colangelo y Abbiatti, 2003).

II.2.4.1.2 - Cobre.

El cobre es un metal amarillento de masa molar relativa de $63.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ que funde a 1083°C y es un excelente conductor del calor y la electricidad (Mellor, 1958). A bajas concentraciones, es esencial para todas las plantas superiores y para los animales, sin embargo, a concentraciones elevadas éste metal puede depositarse en el cerebro, el hígado y el miocardio por lo que todos los compuestos químicos que contienen cobre deben ser tratados como si fueran tóxicos.

El cobre presente en los efluentes industriales está básicamente en forma de ion divalente Cu(II) , CuCO_3 (ac) y/o complejos orgánicos. Varias industrias de minería, papel, petróleo y galvanoplastia, liberan cantidades indeseables de iones Cu(II) (Aksu et al., 1998).

II.2.4.1.3 - Plomo.

El plomo se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, está presente en un gran número de minerales, siendo la forma más común el sulfuro de plomo. También son comunes, aunque en orden decreciente, la cerusita (PbCO_3) y la anglesita (PbSO_4) (Fergusson, 1990). Su masa molar relativa es de $207.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El plomo es un metal carente de valor biológico, es decir, no es requerido para el funcionamiento normal de los seres vivos. Debido a su tamaño y carga,

puede sustituir al calcio y acumularse en los tejidos óseos (Fergusson, 1990); y causar anemia ya que interfiere en la síntesis del grupo hemo. En ambientes naturales los animales pueden absorber plomo por inhalación o ingestión, si la absorción es lenta, la excreción lo es aún más, de manera que el plomo tiende a acumularse. Por otro lado la presencia del metal en valores mayores a 0.1 ppm retrasa la oxidación bioquímica de la materia orgánica.

En algunas zonas de la franja costera bonaerense se detectaron valores de plomo de $35 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, valor que es muy cercano al límite recomendado para agua de consumo humano ($50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) (Colangelo y Abbiatti, 2003).

El plomo es utilizado para el revestimiento de cables, fabricación de anticorrosivos, pinturas y esmaltes, en la industria de recuperación de metal y minería, entre otros.

II.2.4.1.4 - Zinc.

El zinc es un metal blanco azulado cuya masa molar relativa es de $65.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, funde a 420°C y entra en ebullición a 907°C . Es un buen conductor de calor y electricidad (Mellor, 1958). En la tierra los mayores reservorios de zinc son en mayor medida los minerales blenda o esfalerita (ZnS) y smithsonita (ZnCO_3), y en menor medida hemimorfita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) y franklinita ($(\text{Zn},\text{Fe})\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) (Greenwood y Earnshaw, 2001). El zinc está presente en la mayoría de los alimentos, especialmente en aquellos de mayor valor proteico. En promedio, el cuerpo humano contiene cerca de 2 gramos de Zn (Gupta et al., 2010) ya que este metal es un elemento esencial para las actividades enzimáticas, sobre todo para la carboxipeptidasa A y la anhidrasa carbónica. Recientes estudios demostraron que en proteínas, el zinc es responsable del reconocimiento de secuencias de bases de ADN y por ende regula la transferencia de información genética durante la replicación del ADN (Greenwood y Earnshaw, 2001).

A pesar de lo anteriormente expuesto, el Zn es considerado tóxico en cantidades que varían entre 100 y 500 mg por día (Volesky y Holan, 1995).

II.2.4.2 - Los plaguicidas.

II.2.4.2.1- Glifosato.

El glifosato (N-fosfonometilglicina) (PMG) es un herbicida organofosforado de amplio espectro, no selectivo, extensivamente utilizado alrededor del mundo para el control de las malezas especialmente en los cultivos de soja. En Argentina las áreas de cultivo de la soja se han incrementado de 0.37 a 17 millones de hectáreas desde 1996, por lo que el aumento en la utilización de glifosato en el país viene asociado al aumento en la producción de este cultivo (Vera et al., 2010), lo que se traduce en la utilización de alrededor de 160 millones de kilogramos de PMG al año (CASAFE, 2009). La superficie del territorio de la Republica Argentina sembrada con soja se muestra en la figura II.2. Este herbicida se utiliza también en otros cultivos como el maíz, algodón y la canola.



Figura II.2: Superficie cultivada con soja

Luego de ser aplicado en forma post emergente, el PMG puede afectar los cursos de aguas naturales cercanos ya que al alcanzar el suelo en las zonas agrícolas, es transportado por escorrentía o percolación (Pessagno et al., 2008).

Las características físico químicas del PMG (Fig. II.3) son muy diferentes a las de la mayoría de los herbicidas, debido a su elevada polaridad y a su carácter anfotérico que está dado por la presencia en su molécula de dos grupos ácidos y básicos que presentan cuatro pK_a característicos (0.8, 2.2, 5.5 y 10.1),

encontrándose normalmente en forma iónica en ambientes naturales (Albers et al., 2009).

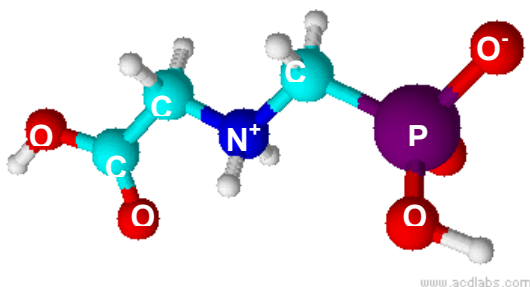


Figura II.3: Zwitterión de PMG.

Si bien la toxicidad del PMG corresponde a la categoría de menor riesgo, al ser degradado y dependiendo de la vía de degradación se liberan dos metabolitos al medio, la sarcosina y el ácido aminometilfosfónico (AMPA) (Fig. II.4 A y B, respectivamente). Según algunos autores éste último metabolito es encontrado en aguas superficiales junto con el PMG (Puértolas et al., 2010; Sánchez-Bayo et al., 2010).

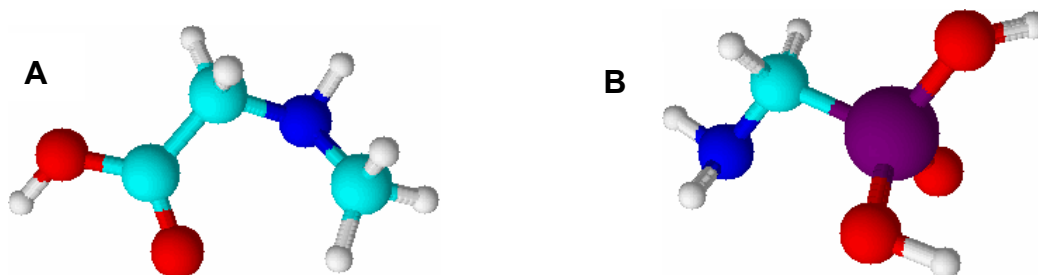


Figura II.4: A: Sarcosina y B; ácido aminometilfosfónico (AMPA). El código de colores de los átomos son los mismos que los de la figura II.3.

El PMG puede quedar inmovilizado al formar complejos con los iones metálicos y la materia orgánica (MO) que componen los suelos, (Albers et al., 2009) por lo que el tiempo de retención del PMG dependerá de la composición mineralógica y orgánica de estos. La adsorción disminuye con un incremento en el pH lo que indica que el proceso es aniónico (De Jonge y De Jonge, 1999; Gimsing et al., 2004). Los procesos de adsorción están íntimamente relacionados con los sitios que la superficie de la MO posee, de esta manera hay una alta probabilidad de que en un medio natural co-existan muchas sustancias que compiten con PMG por los mismos sitios de adsorción (Gimsing et al., 2004). Por lo tanto un punto muy importante a considerar en el estudio de las interacciones con los componentes del medio es la influencia de las especies que co-habitan

con el PMG en el ambiente y que pueden competir por los sitios de adsorción.

El PMG también puede formar complejos estables con cationes en solución, como por ejemplo el cobre, ya que contiene tres grupos funcionales diferentes, aminas, carboxilos y fosfonatos, que pueden coordinar a los iones metálicos y así formar complejos acuosos (Barja y Dos Santos Afonso, 1998; Barja et al., 2001; Paschevskaya et al., 2006; Popov et al., 2001). Los complejos más estables del PMG con el cobre, se presentan en las ecuaciones II.2.1, II.2.2 y II.2.3 y su especiación en la figura II.5.

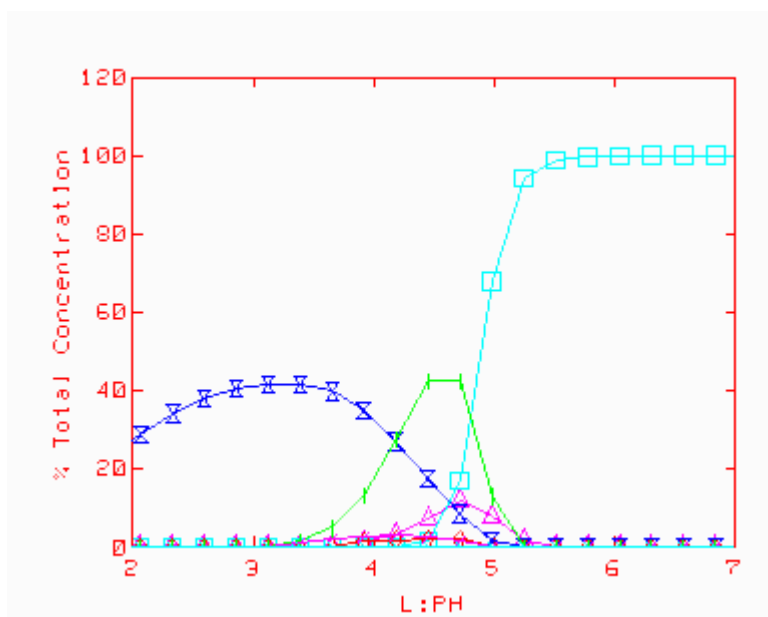
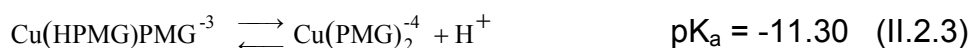
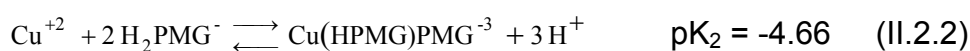


Figura II.5: Diagrama de especiación de los complejos Cu-PMG en solución acuosa. \blacktriangle : $\text{Cu}(\text{PMG})^-$; \blacksquare : $\text{Cu}(\text{PMG})_2^{-4}$; \blackcross : $\text{Cu}(\text{HPMG})\text{PMG}^{-3}$; \blackx : $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PMG})^+$

La formación de complejos ternarios entre los ligandos y los grupos presentes en las células que componen las paredes de ciertas biomasas, implica la adsorción simultánea o consecutiva de iones metálicos, como por ejemplo el cobre, y ligandos, como el PMG (Stumm, 1992).



Todas estas propiedades juegan un rol muy importante a la hora de evaluar el comportamiento y el transporte de este compuesto en el medio ambiente.

A pesar de que el PMG presenta baja toxicidad y menor riesgo ecotoxicológico que otros herbicidas, debido a su uso extensivo en el planeta resulta necesario estudiar la interacción del mismo con los componentes orgánicos e inorgánicos del medio ambiente acuático, y así obtener información para predecir y comprender su comportamiento y los efectos adversos que puede tener sobre el medio ambiente.

II.2.5 - Métodos de depuración.

Un método de depuración es todo proceso implicado en la extracción, tratamiento y control de los productos de desecho presentes en el agua. Estos desechos pueden ser biológicos o químicos.

La presencia de metales pesados tóxicos en los efluentes es un problema ambiental en todo el planeta y su remoción se ha vuelto un problema importante si se quiere mantener la calidad de agua adecuada para el medio ambiente y la salud humana (Kotwal et al., 2005; Maidana et al., 2005; Rippey et al., 2004). Las legislaciones y la preocupación pública por el medio ambiente han llevado a desarrollar técnicas novedosas para el tratamiento de los metales pesados presentes en los efluentes. Un importante número de técnicas tales como la filtración, osmosis inversa, precipitación química, intercambio iónico, electrodeposición y adsorción han sido utilizadas con diferentes grados de éxito para la remoción de los metales tóxicos que contaminan los ambientes acuáticos. Todos estos métodos tienen ventajas y desventajas (Schiewer y Volesky, 1995).

El uso de los biomateriales para la remoción de metales pesados ha surgido como un potencial método alternativo a las técnicas convencionales (Harry, 1999; Vieira et al., 2007). El proceso de biosorción ha sido empleado para la remoción de diversos contaminantes utilizando adsorbentes de bajo costo como por ejemplo: carbón activado (Kadirvelu et al., 2008), plantas (Arreghini et al., 2006), cascarilla de maní (Ricordel et al., 2001), materiales vegetales (Garbisu y Alkorta, 2001) materiales celulósicos (Egila y Yahaya, 2001), bacterias (Vullo et

al., 2008), macrófitas (Maine et al., 2009; Suñe et al., 2007), sustancias húmicas (Orsetti et al., 2009), entre otros. Dentro de las biomasas las algas poseen altas capacidades de unión (Donghee et al., 2007; Holan y Volesky, 1994; Valdman, 2001) lo que las califica como potenciales materiales para la remoción de metales pesados.

II.2.5.1 - Biorremediación.

La biorremoción de contaminantes puede dividirse en dos grandes categorías: bioacumulación (proceso activo) por organismos vivos y biosorción (proceso pasivo) por biomasa muerta o viva. Los sistemas vivos a menudo requieren del agregado de nutrientes y es necesario controlar en los efluentes la demanda biológica de oxígeno (DBO) o la demanda química de oxígeno (DQO) para mantener una población microbiana saludable. Esto no es sencillo debido a la toxicidad de los contaminantes y a otros factores ambientales. La biosorción es un proceso físico químico que incluye mecanismos tales como la adsorción, absorción, el intercambio iónico, la complejación y la precipitación (Gadd, 2009).

Capítulo II.3 - Equilibrio de adsorción

II.3.1 - Definición de adsorción y biosorción.

El término “sorción” y sus derivados ad-, ab-, fisi-, quimi- y también bio tienen su origen literal latino en el verbo “sorbere”, un término colectivo para la captación por un sólido de sustancias gaseosas o disueltas sin el conocimiento exacto de los mecanismos a través de los cuales se realiza el proceso (Valdman y Leite, 2000).

El término biosorción es algo difícil de definir ya que muchos mecanismos pueden contribuir al proceso global, dependiendo del sorbato, el biosorbente utilizado, los factores medio ambientales y la presencia o no de procesos metabólicos en el caso de organismos vivos. El prefijo “bio” involucra a una entidad biológica, como por ejemplo organismos vivos, o componentes o productos producidos o derivados de un organismo vivo, como en el caso de los términos biotecnología o bioingeniería. Acoplar “bio” a una expresión físico química como “sorción” denota, entonces, que en el proceso está involucrado un organismo, pero no necesariamente significa que el proceso de sorción es diferente a la sorción en sistemas abióticos (Gadd, 2009).

La adsorción es un proceso a través del cual las moléculas se adhieren a una fase sólida. Aunque el término adsorción se refiera a fenómenos de superficie, el secuestro de los iones en solución puede estar basado en fenómenos físicos o en una variedad de fenómenos químicos. La adsorción física no es específica y las fuerzas que atraen a los iones hacia el adsorbente son relativamente débiles. La energía de activación para la adsorción física generalmente no es mayor a $4.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Volesky, 2003). En cambio la adsorción química sí es específica e involucra fuerzas mucho más fuertes que las correspondientes a la adsorción física, ejemplos de adsorción química son los procesos de complejación y quelación. La biosorción es un proceso físico químico que incluye mecanismos de adsorción, absorción, intercambio iónico, complejación y precipitación.

En este trabajo el término biosorción estará representado por la adsorción de metales pesados y glifosato (PMG) en solución tanto por biomasa viva como

mueras. Las ventajas de utilizar biomasa, como las algas o las malezas, para la remoción de contaminantes presentes en los efluentes está dada porque este tipo de materiales tienen altas eficiencias de adsorción, son de fácil recolección, fácil manipulación, tienen bajo costo y abundante disponibilidad. El uso de los biomateriales para la remoción de metales pesados ha surgido como un potencial método alternativo a las técnicas convencionales (Harry, 1999; Volesky, 1990).

La capacidad de cada tipo de biomasa de adsorber y concentrar metales pesados y/o plaguicidas puede ser más o menos selectiva, lo que depende del tipo de biomasa utilizada, la composición de la solución, el pretratamiento del material biosorbente y de los procesos físico químicos involucrados.

II.3.2 - Factores que afectan la biosorción.

Muchos factores pueden afectar la biosorción, donde el tipo y naturaleza de la biomasa son de suma importancia; también influyen los tratamientos previos (físicos o químicos) que se le aplican al biosorbente. La relación superficie volumen de la biomasa utilizada es un factor determinante en la eficiencia de captación del sorbato. La cantidad de adsorbente utilizado, la concentración del sorbato, el pH y la temperatura al que se produce la reacción, así como la fuerza iónica de la solución son factores que deben ser evaluados para determinar las condiciones óptimas del proceso en particular.

La presencia de otros cationes en solución puede afectar la eficiencia de biosorción de un metal. En algunos casos, la presencia de cationes y/o aniones puede favorecer el proceso de adsorción de especies aniónicas y/o catiónicas. Otros procesos que pueden afectar la adsorción es la presencia de aniones como el CO_3^{-2} y el PO_4^{-2} que pueden formar precipitados metálicos insolubles, así como el cloro que puede influenciar a través de la formación de complejos.

Cuando se utilizan células vivas como adsorbentes, la provisión de nutrientes, y las condiciones de crecimiento y viabilidad celular son esenciales.

II.3.3 - Biosorción en el medio ambiente.

En ambientes naturales la biodisponibilidad de los nutrientes, los metales esenciales y los contaminantes está determinado por la interacción con componentes del medio ambiente como los minerales, las sustancias húmicas, los suelos y los organismos vivos (Gadd, 2009). La sorción es una de las reacciones

más importantes que influyen la biodisponibilidad, por lo que la biosorción debe tener un rol importante en las interacciones con los componentes medio ambientales, como por ejemplo la distribución de sustancias entre la materia particulada, incluyendo los microorganismos, y las soluciones acuosas, así como el transporte de las sustancias desde y hacia distintos sustratos hasta finalmente depositarse en los sedimentos marinos. La sorción de metales pesados por células juega un rol esencial en todas las interacciones microbio-metal-mineral. Las interacciones con grupos específicos sobre la superficie celular puede también aumentar o inhibir el transporte de metales y por ende los procesos de biomineralización (Barkay y Schaefer, 2001).

En ambientes naturales, los procesos de adsorción-desorción pueden ocurrir en amplios períodos de tiempo desde milisegundos hasta años, con bajas capacidades de reacción producto de factores como la difusión en los microporos o la existencia de sitios de unión con baja reactividad.

II.3.4 - Biosorción de iones metálicos.

El intercambio iónico es una reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Este proceso tiene lugar constantemente en la naturaleza, tanto en la materia inorgánica como en las células vivas. Este, es el mecanismo que predomina en la biosorción de metales pesados por biomasa algal (Davis et al., 2003) por lo que cambios en la fuerza iónica de la solución afectan al proceso de adsorción.

La cantidad de metal adsorbido depende, no solo del material adsorbente sino del tipo de ion metálico, su concentración, la temperatura, el pH, la fuerza iónica y el efecto de otros metales presentes en la solución.

La adsorción puede ser el resultado de tres fuerzas de unión, una química, una física y una combinación de ambas. Las uniones químicas se extienden en una muy corta distancia (0.1- 0.2 nm), pero son uniones fuertes ($20 - 900 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Myers, 1991). Las uniones físicas pueden ser subdivididas en fuerzas electrostáticas y de van der Waals (Myers, 1991) y tienen una energía de unión de entre $2 - 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, según distintos autores (Pagenkopf, 1978; Smith, 1981). En las uniones resultantes las fuerzas electrostáticas entre los iones del mismo signo son repulsivas y las de iones de signos opuestos atractivas. La magnitud de la

fuerza es proporcional a la carga de cada ión e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre los iones (Volesky, 2003).

La importancia del intercambio iónico en la biosorción es conocida (Schiewer y Volesky, 1995) y puede ser interpretada en términos de desorción, lo que puede lograrse por agregado de ácido (HCl, H₂SO₄, etc.) o sales (CaCl₂). Los cationes como el H⁺ o el Ca⁺² compiten con los iones adsorbidos por el sitio de unión, desplazándolos cuando la concentración de éstos cationes es lo suficientemente alta.

Los sitios de unión en la biomasa, tales como los grupos carboxilo, pueden formar complejos con los iones metálicos. La formación de estos complejos involucra tanto uniones covalentes como electrostáticas, cuyas contribuciones relativas pueden ser estimadas a partir del estudio de la especificidad de la unión en cuestión, en particular la fuerza de la unión puramente electrostática se correlaciona con la densidad de carga (Volesky, 2003). Algunos autores han sugerido que para metales alcalinos y alcalinos térreos la tendencia de los cationes de ser adsorbidos aumenta con el radio iónico del ion ya que los complejos de oxidación +2 de la primera serie de transición se vuelve más estable a medida que el tamaño del ion metálico decrece (Stumm y Morgan, 1992). La estabilidad de los complejos de coordinación aumenta del calcio al cobre y decrece con el zinc, lo que indica que los complejos de coordinación con el zinc son menos estables que los complejos con el cobre.

II.3.5 - Adsorción de plaguicidas.

El crecimiento de la agricultura estuvo acompañado por el desarrollo de nuevos y eficientes plaguicidas, muchos de los cuales no son susceptibles de ser degradados por hidrólisis o fotólisis. En las últimas décadas con el aumento en la producción de soja transgénica el PMG cobró gran importancia, no sólo por ser efectivo sino por ser fácilmente degradado en condiciones naturales. Recientemente varios trabajos se han publicado respecto de la toxicidad de este plaguicida y los efectos adversos que presenta sobre el medio ambiente y la salud humana (Kreutz et al., 2011; Lioi et al., 1998; Zobiole et al., 2011). La toxicidad del PMG parece haber sido subestimada, ya que muchas veces los productos de degradación de un compuesto son más tóxicos que el compuesto en sí o bien porque no se tomó en cuenta la persistencia y acumulación del PMG en suelos

donde queda retenido por largos períodos de tiempo, pudiendo luego ser liberados al medio. Es por esta razón que es necesario desarrollar una técnica sustentable de remoción de PMG. Si bien muchos trabajos se han publicado en adsorción de plaguicidas (Ghosh et al., 2009; Mathialagan y Viraraghavan, 2009; Romeh, 2010) los mismos son sobre arcillas o suelos (De B. Benetoli et al., 2010; Hu et al., in press; Khoury et al., 2010) y no se han encontrado trabajos en la literatura en dónde se utilice biomasa muerta como un posible adsorbente de PMG. Por esta razón es que se estudió en el presente trabajo la adsorción de este herbicida por *U. lactuca* mediado por Cu(II).

II.3.6 - Isotermas de adsorción. Modelos.

La adsorción es generalmente descripta por isotermas las cuales se representan gráficamente a partir de la relación entre la adsorción y la concentración en equilibrio a temperatura constante. Las cantidades adsorbidas deben ser normalizadas por la masa de adsorbente y así permitir la comparación entre distintos tipos de biosorbentes.

Las isotermas de adsorción son una herramienta importante para determinar la capacidad de adsorción de distintas biomazas ya que describen la naturaleza de la interacción entre el sorbato y el adsorbente. Por lo que el análisis de los datos de equilibrio experimentales obtenidos ya sea a partir de ecuaciones teóricas o empíricas es de mucha utilidad para el diseño práctico y operacional de los sistemas de adsorción. Hay un gran número de expresiones que describen las isotermas de adsorción, en la presente tesis cuatro de estos modelos han sido aplicados a los resultados experimentales: Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich y Temkin.

II.3.6.1 - Modelo de Langmuir.

El modelo de Langmuir es muy conocido y de amplio uso en sistemas de biosorción. Este modelo indica la reducción de sitios de unión en el adsorbente a medida que la concentración iónica aumenta y supone que:

1. La superficie del adsorbente es uniforme, o sea que todos los sitios de unión son equivalentes.
2. Las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí.

3. Toda la adsorción sucede a través del mismo mecanismo.
4. La adsorción ocurre en una monocapa.

El modelo de Langmuir está representado por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_{\max L} * K_L * C_{eq}}{(1 + K_L * C_{eq})} \quad (II.3.1)$$

en donde C_{eq} es la concentración en el equilibrio determinada experimentalmente en el medio acuoso, q es la cantidad de metal adsorbida por unidad de masa o área del adsorbente a la concentración de equilibrio (C_{eq}) y es calculada como la diferencia entre la concentración inicial del metal y la concentración de equilibrio ($C_o - C_{eq}$) normalizada por la cantidad de adsorbente, $q_{\max L}$ es la cantidad máxima de metal adsorbido (en $mg * g^{-1}$ o $mmol * g^{-1}$), y K_L es la constante de equilibrio de Langmuir que está relacionada con la energía libre de la reacción. Cuanto mayor es el valor de K_L mayor es la afinidad entre adsorbente y adsorbato.

A pesar de que el modelo de Langmuir no permite comprender aspectos del mecanismo de adsorción involucrados, provee información acerca de las capacidades de adsorción de una biomasa en particular y refleja el comportamiento usual del proceso de adsorción.

II.3.6.2 - Modelo de Freundlich.

El modelo de Freundlich asume una superficie heterogénea con una distribución no uniforme del calor de adsorción sobre la superficie. Por lo tanto, el modelo de Freundlich describe la adsorción en una superficie energéticamente heterogénea, sobre la cual las moléculas adsorbidas son interactivas. Las isotermas de este modelo, están representadas por la ecuación (II.3.2)

$$q_e = K_F * C_{eq}^{1/n} \quad (II.3.2)$$

en donde q_e es la cantidad de metal adsorbida, C_{eq} es la concentración en equilibrio, K_F es la constante de Freundlich que indica la capacidad de adsorción y $1/n$ es la intensidad de adsorción cuyo valor varía entre 0 y 1. Para el tratamiento de los datos de las isotermas, se puede realizar un análisis de regresión lineal. La forma lineal de la isoterma de Freundlich es:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} * \ln C_{eq} \quad (II.3.3)$$

II.3.6.3 - Modelo de Dubinin-Radushkevich.

Dubinin y Radushkevich (D–R) proponen una ecuación para el análisis de las isothermas que indicaría si un determinado proceso de adsorción ocurre a partir de fenómenos físicos o químicos. Esta ecuación es más general que la presentada por el modelo de Langmuir, ya que no asume una superficie homogénea, un potencial constante de adsorción o una ausencia de impedimento estérico entre las partículas que ingresan a la superficie para su adsorción y las previamente adsorbidas:

$$\ln q = \ln q_{\max DR} - \beta * \varepsilon^2 \quad (II.3.4)$$

donde q es la cantidad de cationes metálicos adsorbidos por gramo de biomasa, q_{\max} representa la capacidad máxima de adsorción, β es la constante relacionada con la energía de adsorción y ε es el potencial de adsorción de Polanyi calculado a partir de la ecuación II.3.5.

$$\varepsilon = R * T * \ln\left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right) \quad (II.3.5)$$

donde R es la constante universal de los gases $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T es la temperatura (K) y C_{eq} es la concentración en equilibrio.

Este modelo asume un volumen fijo de espacio de adsorción cercano a la superficie del adsorbente y la existencia de un potencial de adsorción sobre estos espacios. El espacio de adsorción en la vecindad de una superficie sólida está caracterizado por una serie de superficies equipotenciales que tienen el mismo potencial de adsorción. Este potencial de adsorción es independiente de la temperatura pero varía dependiendo de la naturaleza del adsorbente y del sorbato. La energía media libre de adsorción para un sorbato determinado requiere de la transferencia de un mol de iones desde el infinito de la solución hacia la superficie de la biomasa y puede ser determinada por la siguiente ecuación:

$$E = (-2\beta)^{-\frac{1}{2}} \quad (II.3.6)$$

II.3.6.4 - Modelo de Temkin.

El modelo de Temkin supone que el calor de adsorción de todas las moléculas en una capa, decrece linealmente debido a la interacción sorbente-sorbato (lo que sugiere que los sitios que son ocupados primero están energéticamente más favorecidos) y que la adsorción está caracterizada por una distribución uniforme de las energías de unión hasta alcanzar un máximo. Este valor máximo está incluido en el valor de la constante de equilibrio K_T , por ende la energía libre de adsorción se puede obtener a partir de la ecuación:

$$\ln K_T = \frac{-\Delta G^0}{R * T} \quad (II.3.7)$$

Donde ΔG^0 es la variación de la energía libre, R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y T es la temperatura expresada en Kelvin.

La ecuación que representa al modelo de Temkin es la siguiente:

$$q_e = \frac{R * T}{b} \ln(K_T * C_e) = B * \ln(K_T * C_e) \quad (II.3.8)$$

donde la constante b está relacionada con la entalpia de adsorción ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura (K), y K_T es la constante de equilibrio de unión ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$) que corresponde al máximo de energía de unión.

Cuando se grafica q_e versus $\ln C_e$ se pueden determinar las constantes B y K_T a partir de los coeficientes de la regresión lineal que corresponden a la pendiente y ordenada al origen, respectivamente.

II.3.7 - Adsorción en columnas.

Los materiales adsorbentes pueden ser empaquetados en columnas con el fin de hacer al proceso de adsorción más eficiente. A través de las columnas se pasa una solución que contiene el o los contaminantes que queremos separar. Las partículas de adsorbente no deben ser muy pequeñas para asegurar un flujo constante del líquido a través de la columna ni demasiado grandes para garantizar que el líquido entre en contacto con la mayor parte de las partículas presentes en la columna (Volesky, 2003). En este tipo de sistemas, la fase líquida que contiene a los contaminantes fluye de un extremo al otro de la columna a través del material adsorbente, siendo los contaminantes disueltos, como los metales pesados, gradualmente removidos de la fase móvil, disminuyendo su

concentración en solución a medida que quedan retenidos en la fase sólida.

Las curvas que representan la concentración retenida en la columna respecto de la concentración de la fase móvil se llaman curvas de ruptura o Breakthrough curves. Una vez que el adsorbente dentro de la columna está saturado con el metal, la concentración de metal que sale de la columna comienza a aumentar gradualmente y a este punto se lo llama punto de ruptura o Breakthrough point, ambos parámetros son muy importantes al evaluar la capacidad de adsorción de una columna y se pueden determinar a partir de la siguiente ecuación (Aksu y Gönen, 2004; Fagundes-Klen et al., 2010; Liu et al., 2011; Shiue et al.):

$$q_R = \frac{C_{in} * Q}{1000 * m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}} \right) dt \quad (II.3.9)$$

donde q_R es la masa de metal adsorbida (mmol de metal*g alga⁻¹) hasta que se satura la columna; C_{in} es la concentración de la solución en la entrada de la columna (mM); C_{out} la concentración de la solución que sale de la columna (mM); m_s es la cantidad de biomasa en la columna (g) y Q es el flujo de la solución que pasa a través de la columna (ml*min⁻¹).

II.3.8 - Desorción en columnas.

La desorción de los metales previamente adsorbidos por una biomasa, permite la reutilización de la misma y la recuperación de los metales, lo que hace al proceso aún más sustentable y económicamente rentable ya que en determinados procesos industriales la desorción de metales permitiría su reutilización en el proceso de producción.

Muchas sustancias pueden ser utilizadas como agentes desorbentes, entre ellos se encuentran los ácidos. Los procesos de adsorción son dependientes del pH ya que los protones presentes en la solución compiten con los metales previamente adsorbidos por los sitios de unión y al aumentar la concentración de protones en el medio estos desplazan al sorbato adherido al sitio de unión.

En algunos casos los tratamientos previos de desorción mejoran el proceso de adsorción. El agente utilizado para la desorción debe ser elegido de tal manera que no dañe o degrade la biomasa contenida en las columnas.

La cantidad de metal desorbido puede calcularse a partir de la siguiente ecuación (Fagundes-Klen et al., 2010):

$$q_D = \frac{Q}{1000 * m_s} \int_0^t C_{out} dt \quad (II.3.10)$$

en donde q_D es la cantidad de metal desorbido en cada ciclo por masa de biosorbente ($\text{mmol metal} \cdot \text{g alga}^{-1}$), Q , C_{out} y m_s tienen el mismo significado que en la ecuación II.3.9.

Capítulo II.4 - Tipos de Biosorbentes

Un biosorbente es todo aquel material biológico que pueda ser utilizado en el proceso de adsorción. Debe ser de bajo costo ya que debe competir con los procesos efectivos de adsorción ya desarrollados e implementados, como las resinas de intercambio iónico. En este sentido, las algas se encuentran en grandes cantidades en los océanos y pueden ser fácilmente recolectadas para ser utilizadas como material biosorbente; al igual que las malezas las que no tienen ningún tipo de uso comercial.

En este trabajo se seleccionaron como materiales biosorbentes las algas *Ulva lactuca*, *Gymnogongrus torulosus* y *Asterococcus limneticus* y la maleza *Avena fatua*.

II.4.1 - Algas.

Las algas son organismos eucariotas principalmente autótrofos. Pueden ser unicelulares o presentar un cuerpo vegetativo multicelular complejo llamado talo, el cual puede ser filamentoso, tubular, esférico, laminar, entre otros. Su consistencia puede ser como la del papel, el cartón, gelatinosa o dura como el cuero. Pueden habitar desde charcos efímeros hasta los mares.

Las algas se clasifican en grandes grupos según las características comunes que presentan (como por ejemplo los pigmentos que posean los cloroplastos) dentro de los cuales pueden citarse: Cyanofita, Clorofita, Rodofita, Phaeofita, Crisofita y Euglenofita.

La vida de las algas está condicionada al lugar donde crecen o hábitat, sobre el cual los factores abióticos ejercen un efecto importante. El fotoperíodo, o sea, la duración relativa de los períodos de luz y de oscuridad diarios, es un factor esencial en su vida. No todas las algas necesitan la misma intensidad lumínica para realizar fotosíntesis, ya que esto depende de los pigmentos que posean. Así, las algas verdes, capaces de absorber mucha energía lumínica, abundan en los primeros tramos de la costa. Mientras que a profundidades mayores, donde la penetración de la luz es menor, predominan las algas rojas y pardas. En Argentina la distribución geográfica de las especies de algas está estrechamente relacionada con la temperatura del agua de las costas donde la diversidad de las

masas de agua posibilita la presencia de diferentes ambientes marinos, cada uno de éstos con una variada y exuberante vegetación marina bentónica (Mendoza, 1999).

Muchas algas son de gran importancia, no solo para el ecosistema en donde habitan, sino también para el hombre ya que son utilizadas para diversos fines comerciales, por ejemplo: como materia prima para elaborar diferentes coloides como el agar, el carragenano y el alginato que por sus propiedades actúan como agentes gelificantes y estabilizantes; en la industria textil para fabricar colorantes; también se usan en el tratamiento de papel, vidrio y en la elaboración de barniz; así como en cosmetología o para la fabricación de algunos medicamentos. En muchas culturas son una parte importante en la dieta alimentaria (Mendoza, 1999).

Las algas captan los metales pesados, siendo buenos indicadores de la contaminación de las aguas, por esta razón es que ya existen diversos trabajos de remoción de metales pesados de las aguas a partir de distintos tipos de algas (Ahmady-Asbchin et al., 2009; Areco y dos Santos Afonso, 2010; Jha et al., 2009; Kleinubing et al., 2009).

II.4.1.2 - *Ulva lactuca*.

Ulva lactuca (Clorofita), la llamada lechuga de mar, (Fig. II.6) es un alga común a lo largo de las playas oceánicas, se la localiza entre la marea alta y la baja. Esta alga puede bioacumular metales pesados tales como cadmio y plomo, por lo que pueden ser utilizadas en estudios de biomonitorio de este tipo de contaminantes (Muse et al., 2006). El talo consiste en un pie fijador y una lámina, hoja irregular de dos células de grueso y varios centímetros de ancho que puede tener hasta 40 cm de largo y superficialmente sugiere una hoja de lechuga. El pie fijador es una masa de rizoides (cualquier estructura que se parezca a una raíz en posición y función, pero que carece de los complejos tejidos de las raíces de plantas superiores) localizado en un extremo de la lámina. Las células de la lámina son todas iguales y sus vainas gelatinosas confluentes forman una matriz gelatinosa común. Cada célula tiene un solo cloroplasto grande, a menudo en forma de copa y con un solo pirenoide (Cronquist, 1977).



Figura II.6: *Ulva lactuca*.

Las algas del género *Ulva* contienen tres polisacáridos: celulosa, compuestos aniónicos que contienen grupos sulfato y almidón, los dos primeros son componentes de la pared celular. También están presentes la clorofila a y b y algunos carotenos como el β -caroteno (Paradossi et al., 1999). Los principales azúcares presentes en estas algas son: ramnosa, xylosa, glucosa y pequeñas cantidades de manosa, galactosa y arabinosa (Pengzhan et al., 2003).

La fracción soluble de la pared celular está compuesta por una fracción polisacárida descrita como un polielectrolito altamente cargado, denominado ulvan, cuyo componente principal es un disacárido, el β -D-glucurono-ácido silurónico (1 \rightarrow 4) L-ramnosa 3 sulfato (Fig. II.7) (Paradossi et al., 1999).

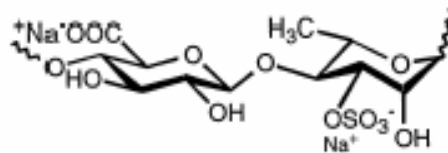


Figura II.7: Estructura del disacárido β -D-glucurono-ácido silurónico (1 \rightarrow 4) L-ramnosa 3 sulfato.

Las características descritas de la pared celular del alga *Ulva lactuca* son las que le confieren la capacidad de interactuar con iones presentes en solución y por ende que pueda ser utilizada en el proceso de adsorción.

II.4.1.3 - *Gymnogongrus torulosus*.

El talo de *Gymnogongrus torulosus* (Rodofita) es ramificado, multiaxial y sólido (Fig. II.8). Su corteza está formada por células pequeñas dispuestas en hileras radiales (Fig. II.9). La cutícula es un carácter distintivo en las algas rojas (Craigie y Correa, 1996) y protege al talo en condiciones adversas, como por ejemplo de la desecación, la herbivoría, y la degradación bacteriana. *G. torulosus* presenta una cutícula con estructura monocapa y no estratificada (Estevez y Caceres, 2003) a diferencia de la mayoría de las Rodofitas que presentan una cutícula compuesta por una estructura multicapa.

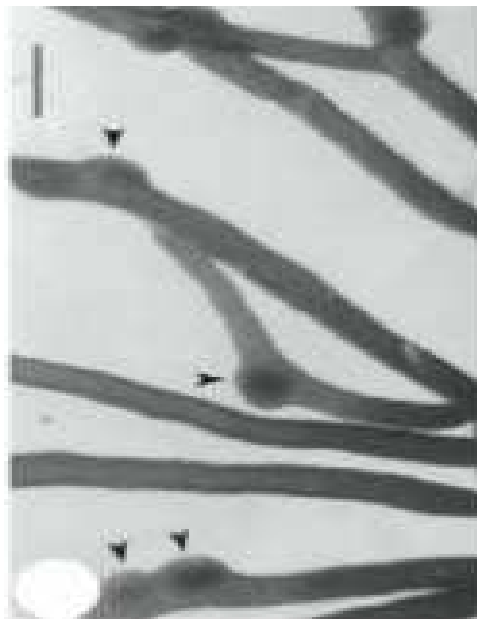


Figura II.8: Aspecto general del talo cistocarpico de *Gymnogongrus torulosus* con los cistocarpios (flechas). Escala según barra = 0,3 cm (Estevez y Caceres, 2003).

G. torulosus es un alga con gran interés comercial en Argentina ya que produce carragenanos, un polisacárido comúnmente usado en la industria de los hidrocoloides. Los carragenanos presentes en las algas rojas, son poligalactanos (Fig. II.10), polímeros lineales de moléculas alternadas de 3- β -D-galactosa y 4- α -D-galactosa. El carácter hidrofílico y la solubilidad se lo dan los grupos sulfatados de las moléculas de galactosa. Además contiene celulosa en la pared celular interna, mientras que la pared celular externa consiste en una matriz amorfa compuesta por xylanos y distintos galactanos sulfatados (Fig. II.10), incluyendo el agar y los carragenanos (Liu y Fang, 2002).

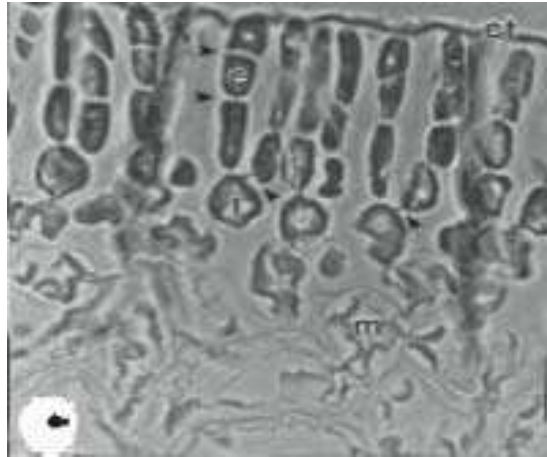


Figura II.9: Foto micrografía de un corte transversal del talo de *Gymnogongrus torulosus*. Escala según barra = 10 μm (Estevez y Caceres, 2003).

Los polisacáridos son componentes importantes de la pared celular y estos pueden ser parte de las sustancias poliméricas intra o extracelulares que contienen grupos funcionales ionizables como son los grupos carboxilos, fosfóricos, aminos e hidroxilos (Liu y Fang, 2002). Estos grupos funcionales representan potenciales sitios de unión de metales pesados libres en solución (Brown y Lester, 1982b; Liu y Fang, 2002), pueden constituir hasta un 40% de la materia seca y pueden tener una gran afinidad por los cationes divalentes (Fourest et al., 1994). La incorporación de cationes trivalentes también fue atribuida a la presencia de los polisacáridos sulfatados. (Figueira et al., 1999).

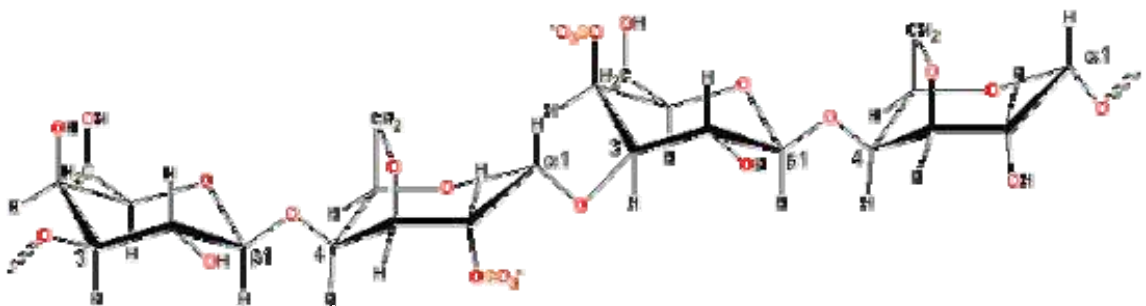


Figura II.10: Estructura molecular de un poligalactano sulfatado.

II.4.1.4 - *Asterococcus limneticus*.

Asterococcus limneticus (Fig. II.11) es una clorofita de agua dulce y hábito palmeloide, con un estado vegetativo sesil formado por colonias de entre 2 y 64 células embebidas en una matriz mucilaginosa pluriestratificada. En una corta etapa de su ciclo de vida presenta esporas biflageladas. No hay información disponible sobre los constituyentes de la pared celular de *A. limneticus*.

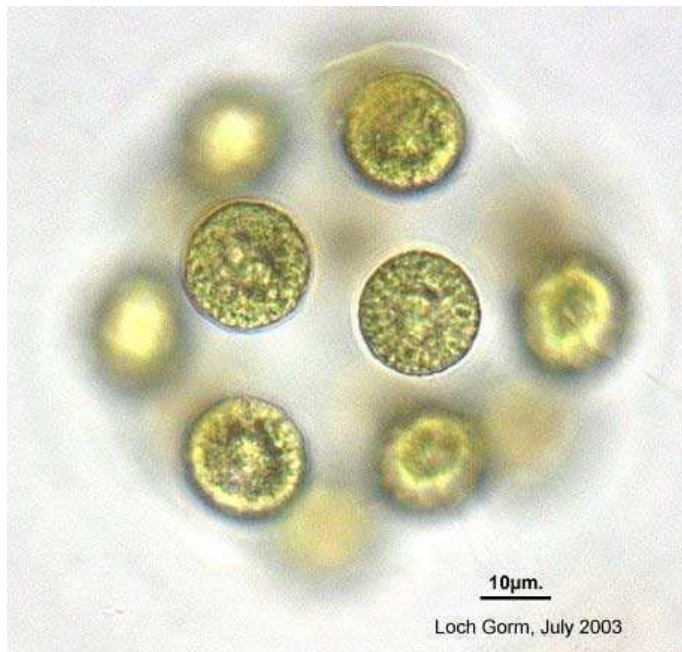


Figura II.11: Micrografía de *Asterococcus limneticus*

II.4.2 - Malezas.

Cualquier especie vegetal que crezca en forma silvestre en una zona cultivada con otra especie es una maleza. Las malezas compiten con los cultivos de interés por los nutrientes del suelo. Generalmente son especies endémicas por lo que crecen de forma natural y por lo tanto tienen gran facilidad para extenderse. En la producción agrícola, el crecimiento de las malezas está controlado principalmente por herbicidas que afectan al medio ambiente y a la salud a través de la contaminación de las napas subterráneas, los suelos y por la toxicidad residual en las comidas.

II.4.2.1 - *Avena fatua*.

Avena fatua (Fig. II.12) es una maleza anual ampliamente distribuida en el mundo que puede crecer en una amplia gama de suelos. Esta monocotiledonea está asociada a los cultivos de invierno y se distingue morfológicamente de las avenas cultivadas, por presentar aristas largas y porque sus semillas son liberadas vía escisión individual de las flores. Es una maleza persistente con combinación de dormición que puede permanecer en este estado por varias temporadas lo que le permite infectar los suelos por muchos años (Adkins et al., 1986). La dormición en las semillas de *A. fatua* puede ser inducida por varios factores físicos y químicos: estaciones secas, altas temperaturas, presencia de inhibidores, etc. (Hilton y Bitterli, 1983); y el efecto puede ser revertido en laboratorio con hormonas, en oscuridad y a temperaturas que rondan los 10°C (Kepczynski et al., 2010).



Figura II.12: *Avena fatua*.

Capítulo II.5 - Dinámica de Adsorción

Uno de los factores que distinguen a las células de plantas, algas, bacterias y hongos de las células animales es la presencia de una pared celular que protege al organismo contra las lesiones producidas por el medio, controla el flujo entre el citoplasma y el exterior y determina la forma y rigidez de la célula. Por estar en contacto directo con el medio externo, la pared interactúa con las sustancias solubles del medio líquido, siendo esta interacción más pronunciada en el caso de los iones metálicos debido a las características aniónicas de la pared celular (Hughes y Poole, 1989).

Como ya hemos mencionado, la acumulación de metales pesados por microorganismos o algas ha sido extensamente estudiado con fines de biomonitoring o biorremediación (Gadd, 2009). El principal mecanismo de adsorción de cationes metálicos es la formación de complejos entre el ion metálico y un grupo funcional (carboxilo, carbonilo, amino, amida, sulfonato, sulfato, fosfato, etc.) presente en la superficie o dentro de la estructura porosa del material biológico (Fourest, 1996). Recientemente se ha demostrado que el grupo carboxilo del alginato juega un papel esencial en la complejación de los metales pesados (Cd y Pb) por biomasa muerta del alga marrón *Sargassum fluitans* (Fourest, 1996). Alginato es un término común utilizado para la familia de los polisacáridos lineales que contienen grupos residuales 1,4- β -D-manuronicos y α -L-guluronicos arreglados de forma no regular a lo largo de la cadena (Haug y Smidsrod, 1970).

La afinidad selectiva por el metal pesado y la integridad física del biosorbente a lo largo del proceso son dos importantes criterios tenidos en cuenta a la hora de elegir un biosorbente para el proceso de detoxificación del agua (Fourest y Volesky, 1997).

II.5.1 - Sitios de unión.

Se han reportado numerosos grupos químicos que contribuyen a la biosorción de iones en solución, los cuales incluyen grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo, sulfuro, amino, amida, fosfonato, fosfodiéster, entre otros (Brierley, 1990; Crist et al., 1981; Hunt, 1986). La importancia de cada uno de estos grupos

en la adsorción de los distintos metales pesados depende no solo de la afinidad del metal con el grupo sino también de factores como la cantidad de sitios de adsorción en el material adsorbente; la accesibilidad a los mismos y la forma química en la que se presentan.

Un sitio puede ser ocupado por un ion metálico presente en la solución cuando la fuerza de unión de ese metal es mayor que la del ion que está previamente adsorbido. El grado de ocupación de la superficie dependerá del número total de sitios de la superficie, de la concentración del ión libre en solución, del pH y de la temperatura. La mayoría de los sitios de unión en biosorción tienen propiedades ácido base (hidroxilo, carboxilo, sulfuro, sulfonato, fosfonato), son neutros cuando están protonados y tienen carga negativa cuando están desprotonados. Cuando el pH de la solución excede al pKa de los grupos hay una mayor cantidad de sitios de unión desprotonados y bajo estas condiciones la adsorción de cationes se ve más favorecida.

II.5.2 - Efectos del pH en el proceso de biosorción.

El valor de pH es de suma importancia en la adsorción tanto de cationes como de aniones, sin embargo el pH óptimo para la biosorción de cationes es opuesto al de la adsorción de aniones. En este trabajo nos enfocaremos en la biosorción de cationes.

Como ya hemos mencionado, la biosorción de cationes se ve favorecida a pH básico. Hay cuatro maneras en las que el pH influye al proceso de biosorción de, por ejemplo, los metales pesados:

1. Los sitios de unión en la pared del biomaterial tienen características ácido base y su especiación depende del pH de la solución.
2. La especiación de los iones metálicos en solución son dependientes del pH.
3. Los iones metálicos pueden precipitar como oxo/hidróxidos a pH básicos, modificando la concentración del metal en solución o co-precipitando sobre la superficie del biosorbente y modificando el número y el tipo de sitios disponibles para la adsorción.
4. Valores extremos de pH pueden dañar la estructura del material biosorbente.

En el presente trabajo se estudió la adsorción de metales por algas y malezas a valores de pH de 2, 3, 4 y 5.5.

II.5.3 - Efectos de la temperatura en el proceso de biosorción.

La temperatura es una variable que puede influenciar el proceso de adsorción (Deniz y Saygideger, 2010; Kuyucak y Volesky, 1989; Miao et al., 2009). Cuando las temperaturas son extremas el cambio en la eficiencia de adsorción puede estar dado por un cambio en la textura del adsorbente, debido a que este puede deteriorarse.

El efecto de la temperatura en la biosorción depende del calor de adsorción (cambios en la entalpía). La energía libre asociada a un proceso químico puede ser descripta termodinámicamente a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R * T * \ln\left(\frac{[H^+] * q}{C}\right) \quad (II.5.1)$$

donde ΔG es la energía libre de Gibbs, ΔG° es la energía libre estándar, q es el recubrimiento superficial a la concentración C , R la constante de los gases ($8.314 \text{ Joule} * \text{K}^{-1} * \text{mol}^{-1}$) y T la temperatura.

Una vez que se alcanza el equilibrio la energía libre de Gibbs es igual a cero y la relación que se encuentra dentro del paréntesis del término logarítmico es la constante de equilibrio (K_{int}) la que, reacomodando la ecuación, puede ser escrita de la siguiente manera:

$$K_{int} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R * T}\right) \quad (II.5.2)$$

Las paredes celulares de los distintos tipos de biomasas generalmente están formadas por distintos grupos químicos lo que hace que el efecto de la temperatura en cada grupo contribuya a la adsorción global.

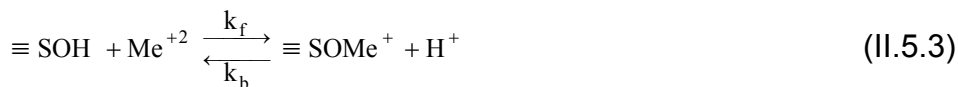
II.5.4 - Efecto de la presencia de otros cationes en el proceso de biosorción.

La presencia en la solución de más de un ión susceptible de ser adsorbido puede desfavorecer la adsorción de un ión en particular, ya que éstos pueden competir por el mismo sitio de unión en la pared del adsorbente y por ende puede producirse la co-adsorción simultánea de ambos iones disminuyendo el recubrimiento superficial del ión en estudio.

II.5.5 - Cinéticas de biosorción. Modelos.

Desde el punto de vista termodinámico el proceso de biosorción sólo depende de los estados inicial y final, pero la velocidad de adsorción dependerá de la forma en que el proceso se desarrolle entre esos dos estados. La cinética de biosorción puede ser controlada por algunos de los procesos independientes que tienen lugar en el transcurso de la reacción, como por ejemplo el transporte del sorbato desde el seno de la solución hasta la superficie del adsorbente y las reacciones químicas de unión sorbato-sorbente.

La formación de complejos superficiales con los iones metálicos involucra la coordinación de estos iones con átomos de oxígeno, los cuales están presentes en las paredes celulares de los distintos biomateriales que se utilizaron como adsorbentes en el desarrollo de esta tesis. Esta reacción produce la liberación de protones al medio de reacción, por ejemplo:



donde Me^{+2} es la concentración de sorbato en la solución, $\equiv \text{SOH}$ es el sitio en la superficie del adsorbente que es susceptible de formar un complejo de coordinación, $\equiv \text{SOMe}^+$ es la concentración de sorbato adsorbido en la superficie del adsorbente, y k_f y k_b son las constantes cinéticas para las reacciones de adsorción y desorción, respectivamente.

Usualmente, los procesos de transporte desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente son considerados procesos rápidos. Es por esto que, los procesos difusionales intra-partícula o bien las reacciones de unión química a la superficie son los pasos limitantes en el mecanismo de adsorción.

II.5.5.1 - Modelo de pseudo-primer orden.

El modelo cinético de biosorción más ampliamente utilizado es el modelo reversible de cinética de primer orden (Bhattacharya y Venkobachar, 1984). Este modelo fue desarrollado basado en la concentración de la solución y en la adsorción de Cd(II) estableciendo un balance entre la fase líquida y la biomasa sólida.

El modelo cinético de pseudo primer orden ha sido aplicado en muchos sistemas, donde los compuestos adsorbidos por biomateriales, biopolímeros o sobre matrices inorgánicas sólidas pueden ser desde sorbatos orgánicos, por

ejemplo colorantes, hasta inorgánicos, como los metales pesados (Ho y McKay, 1999).

Este modelo cinético se basa en la expresión de pseudo-primero orden de Lagergren:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (II.5.4)$$

donde k_1 es la constante de pseudo-primero orden, q_e es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio por la biomasa y q_t es la cantidad de metal adsorbido a cualquier tiempo t . Tanto q_e como q_t se expresan en unidades de $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. La constante k_1 , expresada en tiempo^{-1} , se puede obtener a partir de la pendiente resultante de graficar $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

II.5.5.2 - Modelo de pseudo-segundo orden.

En este modelo, la velocidad a la cual los sitios de adsorción son ocupados es proporcional al cuadrado del número de sitios sin ocupar, y el número de sitios ocupados es proporcional a la fracción de iones metálicos adsorbidos. Muchos sistemas responden al modelo cinético de pseudo segundo orden, los que están representados por la siguiente ecuación (Ho y McKay, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (II.5.5)$$

donde k_2 es la velocidad de adsorción de pseudo segundo orden, q_e es la cantidad de iones metálicos adsorbidos en el equilibrio y q_t la cantidad de iones metálicos adsorbidos en función del tiempo. La velocidad de adsorción puede ser calculada como la sorción inicial cuando t tiende a 0. La ecuación de pseudo-segundo orden puede ser escrita como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (II.5.6)$$

La constante k_2 , expresada en $\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{tiempo}^{-1}$, se puede obtener a partir de la pendiente y la ordenada resultante de graficar t/q_t versus t .

II.5.5.3 - Modelo de difusión Intra- partícula.

La superficie de una célula vegetal o partícula mineral, la cual es sumergida en agua, presenta una interfase que se caracteriza por presentar una discontinuidad en ciertos parámetros como son la densidad y la composición

química. La adsorción intrínseca es generalmente más rápida que el transporte hacia la interfase de los iones en solución. El espesor de la capa límite que rodea la partícula debe ser mínimo y la velocidad de agitación lo suficientemente rápida para que la difusión no sea un factor limitante en el proceso.

La constante (k_{id}) para el modelo de difusión intra-partícula está dado por:

$$q_t = k_{id} (t)^{1/2} \quad (II.5.7)$$

donde k_{id} es el coeficiente de difusión interna expresado en $\text{mmol} \cdot \text{tiempo}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ y q_t la cantidad de metal adsorbido en función del tiempo t . El gráfico $t^{1/2}$ versus q_t puede presentar tres regiones lineales: la primera se da en los primeros minutos y representa la difusión externa y la unión de los metales a aquellos sitios activos distribuidos sobre la superficie externa de las partículas del biosorbente; la segunda zona lineal representa la difusión intra-partícula y posterior unión de los iones metálicos a los sitios activos que se encuentran en los macro, meso y microporos de las partículas del material adsorbente; y por último, a tiempos mayores, aparece la tercera porción lineal cuya pendiente es cero o cercana a cero y que indica el establecimiento del equilibrio entre la solución y la superficie.

Sección III - Materiales y Métodos

Capítulo III.1 - Obtención del material adsorbente y su procesamiento

III.1.1 - Ulva lactuca y Gymnogongrus torulosus.

Ulva lactuca fue recolectada en Cabo Corrientes, ciudad de Mar del Plata, durante los meses de invierno; mientras que *Gymnogongrus torulosus* fue donada por el Dr. José Estevez del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Una vez colectadas las algas fueron tratadas según lo descrito en el apartado III.1.3

III.1.2 - Avena fatua.

Las malezas utilizadas fueron recolectadas del campo experimental de la facultad de agronomía de la Universidad de Buenos Aires.

Se separaron las semillas, que fueron almacenadas en un desecador, los tallos, las raíces y las hojas foliares de las malezas fueron posteriormente tratadas según lo detallado en el apartado III.1.3.

III.1.3 - Tratamiento del material biológico.

El material biológico fue cuidadosamente lavado con agua corriente, luego con agua monodestilada y por último con agua Milli-Q, con el fin de remover las sales, arena y microorganismos adheridos a las mismas, que pueden sobreestimar los resultados obtenidos. Luego, el material fue secado por separado en estufa a 60° durante 24 horas (Fig. III.1.1) y triturado en un mortero hasta obtener un material fino, el cual fue tamizado (0,5 – 2 mm) para obtener partículas de tamaño homogéneo y conocido. El material resultante fue guardado en frascos cerrados, en ambiente seco y a temperatura ambiente. El objetivo de trabajar con material de tamaño uniforme, es que de esta forma se puede controlar la relación superficie volumen del material biológico dado que el número de sitios de interacción entre el adsorbente y el metal en solución es dependiente de la superficie expuesta del material biosorbente.

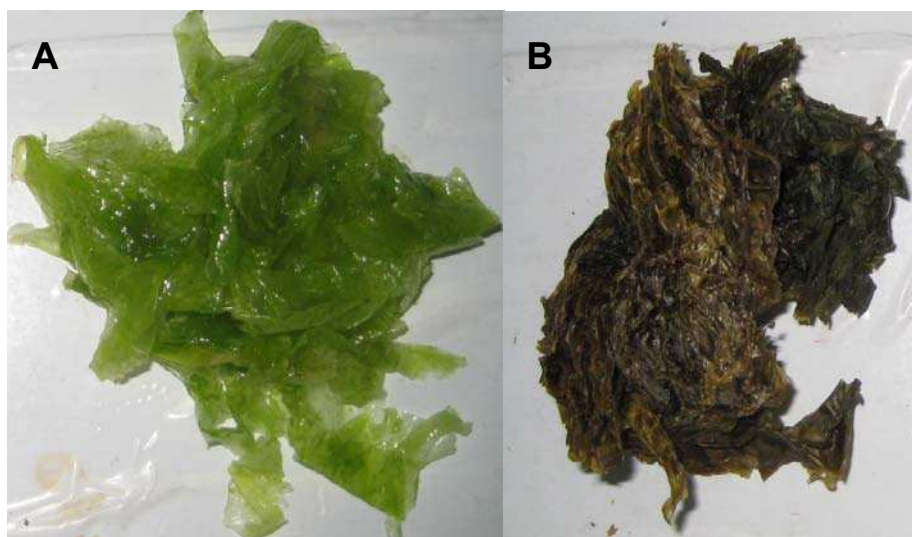


Figura III.1.1: Fotografía de *U. lactuca* antes (A) y después (B) de ser secada en estufa.

Las áreas superficiales fueron determinadas por adsorción de agua a temperatura ambiente (Ormerod y Newman, 1983) para lo cual las partículas algales se mantuvieron hasta alcanzar peso constante en un desecador, conteniendo una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para mantener un ambiente de humedad relativa constante $hr=0.56$.

III.1.4 - *Asterococcus limneticus*.

III.1.4.1- Preparación de cultivos.

Los cultivos en suspensión de *Asterococcus limneticus* en medio basal (Bolds basal médium, BBM) se incubaron a 21°C bajo iluminación (80 mm fotón $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y agitación constante (150 rpm). Al cabo de 21 días, las células algales se cosecharon por centrifugación. El pellet celular se lavó 5 veces con 250 ml de agua milli-Q. La densidad celular de la suspensión final estimada por recuento en cámara de Neubauer resultó ser 388×10^4 células* ml^{-1} .

III.1.5. - *Ulva lactuca* fijada en diferentes matrices.

Muchas industrias presentan en sus efluentes altas concentraciones de metales pesados y/o plaguicidas, estos efluentes deben ser tratados antes de su disposición final en alcantarillado o en cursos de aguas naturales. Si se quiere evaluar el proceso de adsorción para generar un método eficiente, económico y sustentable de remoción de metales pesados y/o plaguicidas de efluentes

contaminados, es necesario desarrollar un sistema o matriz que contenga al adsorbente. En esta tesis se estudió el proceso de adsorción de zinc, cobre, cadmio y plomo por *U. lactuca* fijada en agar y en polietileno de alta densidad (HDPE). A continuación se presentan los protocolos para fijar el alga en agar y HDPE, respectivamente.

III.1.5.1 - *Ulva lactuca* fijada en agar.

En un vaso de precipitado de masa conocida se agregó una cantidad predeterminada del material molido y tamizado del alga *U. lactuca* (apartado III.1.1) y una solución de agar ($20 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) previamente calentada hasta ebullición. Se mezcló la suspensión y rápidamente se trasvasó el contenido del vaso a una caja de petri de masa y dimensiones conocidas. Una vez que la suspensión alga/agar solidificó, se la cortó en cuadraditos de $0.5 \times 0.5 \text{ cm}$ (Fig. III.1.2, A), los cuales se almacenaron en agua milli-Q y en heladera para su posterior utilización (Fig. III.1.2, B).

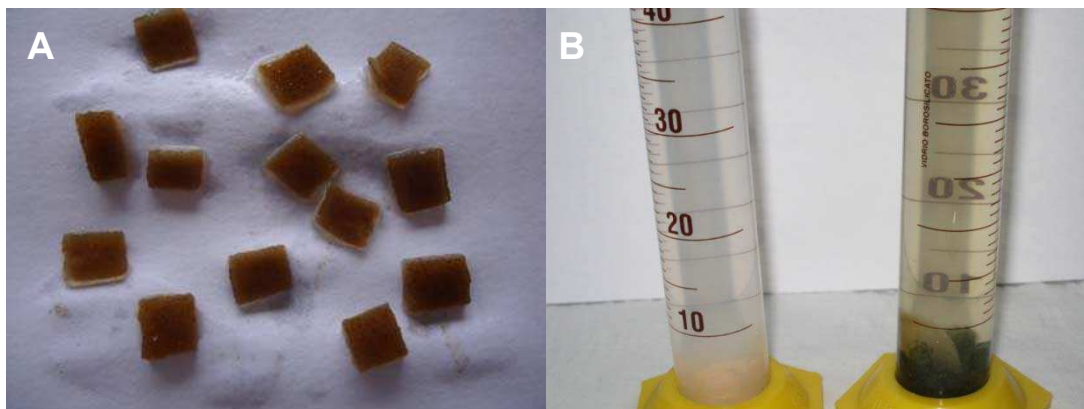


Figura III.1.2: Fotografía de matriz agar-alga (A) y de erlenmeyers conteniendo a las matrices de agar y de agar alga (B).

Para evaluar la cantidad de biomasa que se pierde en el proceso de trasvasado, una vez obtenida la matriz de agar-alga se vuelve a pesar el vaso con los restos de agar/alga ($m_{\text{vaso.restos}}$) y la placa de petri con su contenido final ($m_{\text{petri.f}}$). La masa del material que se pierde en el proceso (P) y la masa del producto final agar-alga (R) se obtienen a partir de las ecuaciones III.1.1 y III.1.2:

$$P = m_{\text{vaso.restos}} - m_{\text{vaso.i}} \quad (\text{III.1.1})$$

$$R = m_{\text{petri.f}} - m_{\text{petri.i}} \quad (\text{III.1.2})$$

donde $m_{\text{vaso.i}}$ es la masa inicial del vaso de precipitados, $m_{\text{petri.i}}$ es la masa de la caja de petri antes de ser utilizada y $m_{\text{petri.f}}$ es la masa de la caja de petri con la

mezcla agar-alga.

El porcentaje de pérdida de material (%P), el porcentaje de producto obtenido (%R), la masa de alga final presente en la caja de petri (m_{aR}) y la densidad del alga en el agar se calcularon de la siguiente manera:

$$\%P = \frac{P}{R + P} * 100 \quad (\text{III.1.3})$$

$$\%R = \frac{R}{R + P} * 100 \quad (\text{III.1.4})$$

$$m_{aR} = m_a * \%R \quad (\text{III.1.5})$$

$$\delta_{\text{alga}_s} = \frac{m_{aR}}{S_{\text{petri}}} \quad (\text{III.1.6})$$

donde, m_a es la masa del alga inicial, δ_{alga_s} es la densidad del alga en la superficie del agar y S_{petri} es la superficie de la caja de petri.

$$\delta_{\text{alga}_{s,\text{total}}} = \frac{m_{aR}}{a_{\text{petri}}} \quad (\text{III.1.7})$$

donde $\delta_{\text{alga}_{s,\text{total}}}$ es la densidad de alga total en el agar y a_{petri} es el área de la caja de petri.

III.1.5.2 - *Ulva lactuca* fijada en polietileno de alta densidad.

Con el fin de hacer el proceso de biosorción aún más sustentable, se fijó el alga *U. lactuca* a una matriz de HDPE obtenido a partir de botellas de agua mineral recicladas, las que fueron lavadas reiteradas veces con agua Milli-Q y cortadas hasta obtener rectángulos de 4.6 x 1.5 cm. Los rectángulos de HDPE obtenidos fueron pesados y comprimidos entre dos capas del material algal molido y tamizado (apartado III.1.1), para lo cual se utilizaron dos cajas de Petri invertidas sobre las que se aplicó una presión de 0.2 kg*cm⁻². A todo este conjunto (Fig. III.1.3) se lo introdujo en una mufla a 160°C durante 1 hora con el fin de fundir el HDPE para que el alga en contacto con el mismo quede retenida una vez enfriado y re-solidificado el HDPE. El material algal que no quedó retenido en el plástico fue descartado.

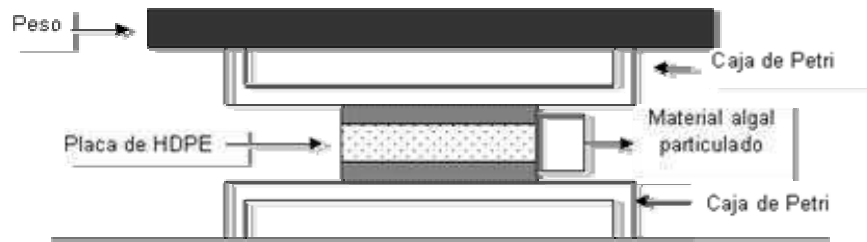


Figura III.1.3: Esquema del sistema utilizado para generar la matriz alga-HDPE.

Para eliminar los restos del alga que no hayan quedado firmemente adheridos al polietileno se colocaron los rectángulos de HDPE con el material algal fijado en un erlenmeyer conteniendo agua Milli-Q y se los dejó en agitación suave y constante durante 24 horas. Luego, el material fue secado en estufa a 85°C y pesado.

Para estimar la densidad algal fijada en cada rectángulo de HDPE primero se estimó la masa de alga adherida (U_a) según:

$$U_a = M_f - M_i \quad (\text{III.1.8})$$

Donde M_f es la masa de la matriz de HDPE con el alga fijada y M_i es la masa inicial del rectángulo de HDPE. Luego, la densidad superficial de *U. lactuca* (D_{ul}) en el rectángulo de polietileno fue determinada según:

$$D_{ul} = \frac{U_a}{S} \quad (\text{III.1.9})$$

donde S es la superficie del rectángulo de HDPE.

Capítulo III.2 - Preparación de soluciones sintéticas

III.2.1 - Metales.

Se prepararon soluciones madre de zinc(II), cobre(II), cadmio(II) y plomo(II) a partir de la disolución en agua Milli-Q de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. A partir de sucesivas diluciones de las mismas se obtuvieron soluciones de concentraciones de entre 0.1 y 7 mM de cada uno de los metales. Todas las sales utilizadas fueron de calidad analítica.

III.2.2 - Glifosato.

El PMG utilizado fue donado por Monsanto Argentina (planta Zárate), el mismo presenta un 99% de pureza. Las soluciones del herbicida se prepararon diariamente utilizando agua Milli-Q como solvente. Se trabajó en un rango de concentraciones de PMG de 50 μM a 6 mM. Todas las experiencias se realizaron a pH menores a 6.0 con el fin de evitar la precipitación de los oxo-hidróxidos de cobre, lo que llevaría a una sobreestimación en los resultados de adsorción.

Capítulo III.3 - Sistema experimental

III.3.1 - Adsorción en suspensión.

Las experiencias en suspensión se realizaron en erlenmeyers de vidrio de 250 ml perfectamente lavados y rotulados que permanecieron en constante agitación por un período determinado de tiempo según la experiencia. Los mismos contenían:

- Soluciones de Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) o PMG de concentraciones conocidas, temperatura constante (7°C, 25°C o 55°C, según correspondiese), pH constante (2, 3, 4 y 5.5 según correspondiese) y fuerza iónica constante ($\text{KNO}_3=10^{-3}$ M).
- Material adsorbente. La cantidad utilizada para *U. lactuca*, *G. torulosus* y *A. fatua*, fue de $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ de solución. Para el caso de las experiencias realizadas con *A. limneticus* la cantidad de alga utilizada fue de $388 \cdot 10^4$ células $\cdot \text{ml}^{-1}$ de solución.

Los experimentos fueron realizados por triplicado para cada una de las concentraciones y los distintos valores de pH y en todos los casos se realizaron experimentos control en ausencia de adsorbente para determinar si existía algún tipo de contribución a la adsorción por parte de los dispositivos experimentales.

El pH fue ajustado a lo largo de las experiencias utilizando pequeñas alícuotas de HCl o NaOH según se requiriera.

El material adsorbente se separó de las suspensiones por filtración con membranas de nitrato celulosa de 0.22 (μm de poro) para las determinaciones analíticas de las concentraciones de los metales o PMG en la solución en equilibrio con los biomateriales.

III.3.1.1 - Adsorción en suspensión de metales pesados.

III.3.1.1.1 - Cinéticas.

Las suspensiones del material adsorbente en presencia de concentraciones conocidas de cobre, zinc, cadmio o plomo, se mantuvieron en constante agitación durante 24 horas (apartado III.3.1). Las cantidades de metal

adsorbido (q) a cada tiempo (t) para cada metal, se calcularon a partir de la siguiente ecuación (Davis et al., 2000):

$$q = \frac{(C_i - C_{eq}) * V}{m_b} \quad (\text{III.3.1})$$

donde C_i es la concentración inicial del metal ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ o mM), C_{eq} la concentración del metal en equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ o mM), V el volumen de la solución (l) y m_b es el peso seco del biosorbente utilizado (g).

Las cinéticas de adsorción resultan de analizar los datos de q en función del tiempo. Existen distintos modelos que pueden ser utilizados para representar esta relación. En el presente trabajo intentaremos interpretar los resultados de las cinéticas obtenidas según los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de difusión intra partícula.

III.3.1.1.2 - Isotermas.

Las suspensiones del material adsorbente realizadas a concentraciones crecientes de metal, a un pH determinado (2, 3, 4 o 5.5, según correspondiese), fuerza iónica constante y temperatura ambiente (25°C) (ver III.3.1) se mantuvieron en constante agitación durante 24 horas. Posteriormente, las concentraciones de equilibrio se determinaron experimentalmente y se calcularon las cantidades de metal adsorbido (q) en cada una de ellas (Eq. (III.3.1)).

La figura III.3.1 muestra el dispositivo experimental utilizado.



Figura III.3.1: Modelo del sistema armado para realizar las experiencias.

Las isothermas de adsorción para cada metal se obtuvieron graficando la cantidad de metal adsorbido (q) respecto de la concentración final de equilibrio de la solución (C_{eq}). Esta simple relación puede ser expresada en distintas variantes, lo que da lugar a los distintos modelos de isothermas de adsorción.

En el presente trabajo se evalúan los resultados a partir de cuatro modelos de adsorción: Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich y Temkin.

III.3.1.2 - Adsorción en suspensión de glifosato.

Para evaluar la adsorción de glifosato por *U. lactuca* se prepararon soluciones sintéticas de PMG en un rango de concentraciones de 50 μ M a 7 mM. Los experimentos se realizaron en erlenmeyers de vidrio con 100 ml de cada una de estas soluciones a los que se le agregaron 0.1 g del alga pretratada. Las suspensiones se mantuvieron en agitación constante durante 24 horas, a pH 3 o 5.5 según correspondiese, fuerza iónica constante (10^{-3} M de KNO_3) y temperatura ambiente ($25^\circ C$). Luego se determinaron las concentraciones finales de PMG y la cantidad de PMG adsorbido (q_{PMG}) fue calculada a partir de la ecuación III.3.1 (pag. 60).

III.3.1.3 - Adsorción en suspensión de glifosato mediado por cobre(II).

Con posterioridad a los estudios de la adsorción de cobre y de PMG por *Ulva lactuca* se procedió a estudiar la adsorción en suspensión de los sistemas ternarios *U. lactuca*/PMG/Cu para lo cual se suspendieron 0.1 g del alga en 100 ml de una solución de cobre de concentración conocida, a pH 3 o 5.5, fuerza iónica constante (10^{-3} M KNO_3) y temperatura ambiente ($25^\circ C$). Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción del metal por el alga se agregaron pequeñas alícuotas de solución de PMG, minimizando el factor de dilución.

La adsorción se estudio en las siguientes condiciones experimentales

- PMG en presencia de cobre(II) constante y a $[Cu^{+2}] = 0.4$ mM
- Cobre (II) en presencia de PMG constante y a $[PMG] = 0.59$ mM
- PMG en presencia de cobre(II) a relación molar de: 1:1, 1:1.5; 1:3, 1.5:1, 3:1 de PMG:Cu

Luego se determinaron las concentraciones en equilibrio y de adsorción (q) de cobre y PMG según la ecuación III.3.1 (pag. 60).

III.3.2 - Variación del pH de biosorción.

El efecto del pH en la adsorción de metales por *U. lactuca* y *G. torulosus* se evaluó midiendo la capacidad de biosorción (q) a temperatura ambiente y a distintos valores de pH (2, 3, 4 y 5.5) según el procedimiento expuesto en el punto III.3.1.1.1.

III.3.1.1.1. Las concentraciones iniciales

- para las experiencias realizadas con *U. lactuca* fueron de $[Cu^{+2}] = 0.76$ mM, $[Zn^{+2}] = 0.89$ mM, $[Cd^{+2}] = 0.44$ mM y $[Pb^{+2}] = 0.21$ mM,
- para las experiencias realizadas con *G. torulosus* fueron de $[Cu^{+2}] = 0.92$ mM, $[Zn^{+2}] = 0.62$ mM, $[Cd^{+2}] = 0.47$ mM y $[Pb^{+2}] = 0.22$ mM.

El efecto del pH en la adsorción de metales por *A. fatua* se evaluó según el procedimiento expuesto en el punto III.3.1.1.2 a temperatura ambiente y a distintos valores de pH (2, 3, 4 y 5.5).

III.3.3 - Variación de la temperatura de biosorción.

El efecto de la temperatura en el proceso de adsorción de zinc, cobre, cadmio y plomo por *U. lactuca* y *G. torulosus*, se midió a tres temperaturas: 7°C, 25°C y 55°C, a pH 5.5 y fuerza iónica constante, según lo descrito en el punto III.3.1.1.1.

Las energías de activación (E_a) para la adsorción de cada uno de los metales por ambas algas se calcularon a partir de las constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden (k_2) obtenidas y la ecuación de Arrhenius:

$$k_2 = A * e^{-\left(\frac{E_a}{R*T}\right)} \quad (III.3.2)$$

donde A es el factor preexponencial, R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) y T es la temperatura expresada en Kelvin.

III.3.4 - Adsorción en columnas.

Se estudió la adsorción de cadmio y/o plomo por *U. lactuca* empaquetada en columnas de vidrio de 15 cm de largo y 0.5 cm. de diámetro interno las cuales se rellenaron con 0.01 g del material pretratado (apartado III.1.1).

La parte inferior de la columna fue conectada a una bomba peristáltica (Gilson) con el fin de obtener un flujo descendente constante de $3.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (Fig. III.3.2).



Figura III.3.2: Fotografías del sistema experimental de adsorción de metales pesados por *U. lactuca* empaquetada en columnas.

A través de las columnas se bombearon 10 ml de una solución de concentración conocida de plomo y/o cadmio, pH constante de 5.5 y temperatura ambiente. Se recolectaron alícuotas de 1 ml a intervalos de tiempo determinados para evaluar la concentración remanente de los metales y así determinar la cantidad de metal retenido en las mismas. El sistema experimental utilizado se describe en la figura III.3.3.

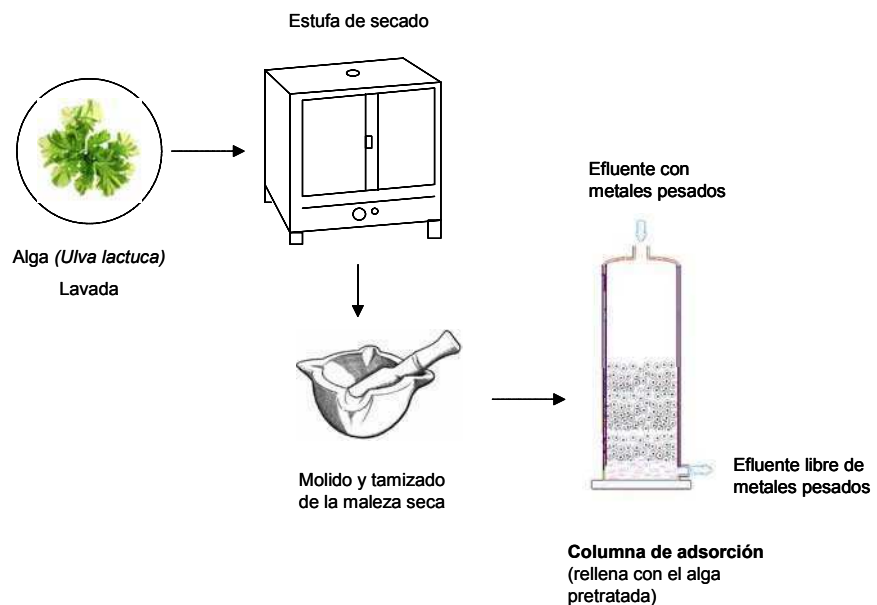


Figura III.3.3: Diagrama del armado de las columnas de adsorción.

La capacidad de adsorción de cadmio y plomo se determinó a partir de la ecuación II.3.9 (pag. 35) (Aksu y Gönen, 2004; Fagundes-Klen et al., 2010).

El efecto de la presencia de un segundo metal en la adsorción se estudió repitiendo el procedimiento anteriormente descrito agregando a las columnas soluciones binarias de plomo y cadmio.

III.3.5. - Recuperación de metales adsorbidos. Desorción.

La regeneración del material adsorbente empaquetado en las columnas se estudió mediante sucesivos ciclos de adsorción/desorción de los metales para lo cual, una vez completado el ciclo de adsorción según lo descrito en III.3.4 se procedió a realizar un ciclo de desorción haciendo pasar por la columna 10 ml de H_2SO_4 (10^{-3} M) a flujo descendente constante ($3.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Durante este proceso se tomaron alícuotas de 1 ml a intervalos de tiempo constante, para determinar la concentración remanente de los metales y así evaluar la cantidad de metal desorbido de las columnas. Los resultados experimentales permitieron calcular la cantidad de plomo y/o cadmio desorbido en función de la masa de biosorbente utilizado, a partir de la ecuación II.3.10 (pag. 36). Después de la elusión, la columna fue lavada con agua Milli-Q para eliminar el ácido remanente y repetir los ciclos de adsorción/desorción.

III.3.6 - Efecto de los metales sobre el crecimiento de *A. fatua*.

Las semillas de *A. fatua* se germinaron en cajas de petri recubiertas con papel secante, embebido en 2 ml de una solución de Giberelina ($200 \mu\text{M}$), durante 10 días y a 10°C (Fig. III.3.4). Las semillas que brotaron se plantaron en grupos de a 10 en macetas que contenían 500 g de tierra (Fig. III.3.5) y se regaron durante 45 días con distintas concentraciones (10, 20, 50 y 100 ppm) de Zn(II), Cu(II), Cd(II) o Pb(II).

Las concentraciones de cadmio y plomo presentes tanto en las malezas como en los suelos se determinaron por AAS.

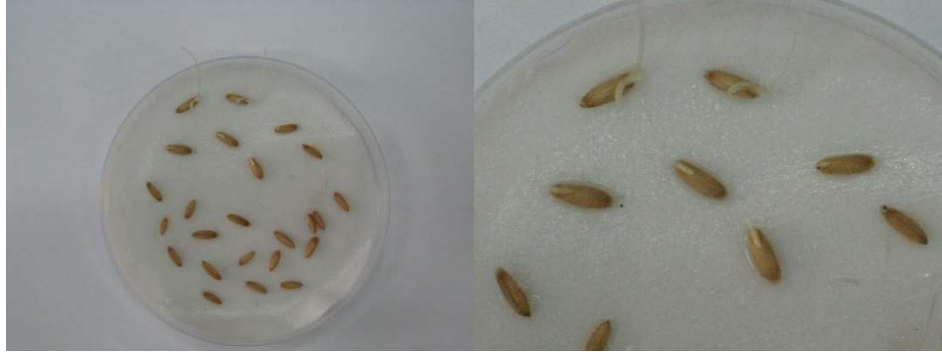


Figura III.3.4: Germinación de semillas de *A. fatua*.

La tasa de crecimiento diario (TC_d) de las malezas (Fig. III.3.4) se calculó en función de los datos de crecimiento obtenidos durante el período en que se observó un crecimiento lineal (primeros 12 días), a partir de la siguiente ecuación:

$$TC_d = \frac{C_t}{12} \quad (III.3.3)$$

donde C_t es el crecimiento total de las malezas luego de 12 días.



Figura III.3.5: Evaluación del crecimiento de *A. fatua* con los distintos tratamientos.

Por último, la tasa de transferencia (TF) de los metales (Greger et al., 2007) se evaluó según :

$$TF = \frac{C_p}{C_s} \quad (III.3.4)$$

donde C_p es la concentración final de metal en la planta ($mg \cdot kg^{-1}$ de peso seco) y C_s es la concentración final del metal en el sustrato ($mg \cdot kg^{-1}$ de peso seco).

Se realizaron experimentos control y todas las experiencias fueron realizadas por duplicado.

Capítulo III.4 - Determinaciones analíticas

III.4.1 - Plomo y Cadmio.

Las concentraciones de Cd(II) y Pb(II) tanto en solución como en la biomasa y en suelo, fueron determinadas por espectroscopia de absorción atómica (AAS), para las determinaciones se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Shimadzu 6800 con accesorio de horno de grafito GF-6501 y autosampler ASC-6000, y lámparas de cátodo hueco de plomo o cadmio marca Hamamatsu.

III.4.2 - Zinc.

Las concentraciones de iones Zn(II) libres en solución fueron determinadas espectrofotométricamente a 620 nm, utilizando como reactivo colorimétrico Zincón (2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformacilbenceno) disuelto en una solución de NaOH, utilizando una mezcla de ácido bórico (H_3BO_3) y cloruro de potasio (KCl) como buffer en medio básico (pH=9).

Solución Buffer, pH 9:

Se diluyeron 2.4 g de NaOH en 60 ml de agua bidestilada, en esta solución se disolvieron 3.73 g de KCl y 3.1 g de H_3BO_3 , luego se agregó agua Milli-Q hasta un volumen final de 100 ml.

Solución de Zincón (reactivo):

Se disolvieron 0.065 g de Zincón en 1 ml de solución de NaOH (1M), luego se agregó agua Milli-Q hasta alcanzar un volumen de 50 ml. Esta solución tiene una estabilidad aproximada de siete días guardada en oscuridad y frío (Platte y Marcy, 1959).

Las absorbancias de las soluciones finales fueron determinadas con un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz Shimadzu-Pharmaspec UV-1700 a una longitud de onda de 620 nm.

El Zincón forma un complejo azulado con el Zinc que a valores de pH comprendidos entre 8.5 – 9.5 y a concentraciones mayores a $0.1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ y menores a $2.4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ sigue la ley de Lambert Beer (Platte y Marcy, 1959) donde la absorbancia (A) de la muestra está determinada por:

$$A = \varepsilon * d * C \quad (\text{III.4.1})$$

dónde ε es la absorptividad molar, d es el paso óptico de la celda utilizada en el espectrofotómetro y C es la concentración de la muestra. Tanto ε como d permanecen constantes.

A partir de esta fórmula y con la curva de calibración correspondiente, se puede obtener el valor de una concentración desconocida de Zinc en solución en función de la absorbancia medida a 620 nm.

III.4.3 - Cobre.

Las concentraciones de iones Cu(II) libres en solución fueron determinadas espectrofotométricamente utilizando como reactivo DDTC (Diethyl-dithio-carbamato de sodio) disuelto en etanol 50% y H₂SO₄ (10⁻³ M) (Sandell, 1959).

Reactivo (DDTC):

Se disolvió 1 g de DDTC en 100 ml de una mezcla de etanol agua 50 % v/v. Este compuesto forma un complejo amarillento con el cobre a pH ácido. La absorbancia de los complejos de cobre con el DDTC sigue la ley de Lambert Beer (Eq. (III.4.1)) a una longitud de onda de 440 nm y a concentraciones menores a 8 mg*l⁻¹ del metal.

Las absorbancias de las soluciones finales fueron determinadas con el espectrofotómetro UV-Vis de doble haz Shimadzu-Pharmaspec UV-1700 a una longitud de onda de 440 nm. A partir de las absorbancias obtenidas y con las concentraciones conocidas para cada una de ellas fue posible realizar la curva de calibración para el complejo Cu-DDTC.

La solución de DDTC, al igual que la de Zincón, es fotosensible por lo que debe ser guardada en recipientes que la protejan de la luz por un período no mayor de 12 horas.

III.4.4 - Glifosato.

Las concentraciones de PMG en solución fueron determinadas por cromatografía iónica (Zhu et al., 1999) utilizando un equipo DIONEX DX-100 (Fig. III.3.6) equipado con detector de conductividad y un rulo de inyección de muestra de 25 µL de capacidad. Dos columnas plásticas aniónicas con válvulas de microinyección se acoplaron en serie para servir como precolumna y columna

cromatográfica analítica, DIONEX AG-4 y DIONEX AS-4, respectivamente. Se utilizó una micromembrana de supresión (ASRS-ULTRA II) y un eluyente de $\text{NaOH}/\text{CO}_3^{-2}$ 4mM/9mM con un flujo de $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.



Figura III.3.6: Cromatógrafo iónico y sistema de supresión.

III.4.5 - Análisis estadístico.

Cuando se miden variables de tres grupos o más, los cuales presentan medias y medianas distintas entre sí, es necesario preguntarse si estas diferencias se deben al azar o si a partir de estos datos podemos decir que los grupos son realmente distintos, y en ese caso qué grupos son distintos entre sí. Para resolver estos interrogantes se utiliza el análisis de varianza o ANOVA de un factor. Este análisis parte de ciertos supuestos: las observaciones deben ser independientes, la distribución de los datos debe ser normal y no deben haber diferencias significativas entre varianzas (homocedacea).

En el presente trabajo se realizó el análisis de ANOVA de un factor utilizando la versión 5.0 del programa GraphPad Prism para Windows, para interpretar los resultados obtenidos en el crecimiento de malezas expuestas a distintas concentraciones de metales. Los supuestos de normalidad fueron verificados por el test de Kolmogorov-Smirnov y los de homocedaceas por el test de Bartlett.

Capítulo III.5 - Caracterización del biomaterial por métodos analíticos instrumentales

Se tomaron muestras de los distintos materiales biosorbentes utilizados para realizar su caracterización a partir de microscopía electrónica de barrido (SEM), para lo cual se fijó el material utilizando cinta de carbón y se lo cubrió con oro en vacío bajo una atmósfera de argón. Las superficies de los distintos materiales con y sin metales adsorbidos pudieron ser visualizadas a partir de un microscopio electrónico de barrido Zeiss (FEG-SEM Zeiss LEO 982 GEMINI) combinado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS) a un voltaje de 5.0 kV con distintas magnificaciones para hacer más nítidas las imágenes de superficie, las que permitieron identificar interesantes rasgos estructurales en las superficies de los adsorbentes utilizados. Se utilizó el software INCA para determinar la composición elemental de las superficies de los materiales adsorbentes antes y después de la adsorción de los metales.

Sección IV - Resultados

Capítulo IV.1 - *Ulva lactuca*

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos para la adsorción de zinc, cobre, cadmio, plomo y PMG por el alga *Ulva lactuca*, la que es un alga cosmopolita, comestible, de gran interés comercial (fertilizantes, cosmética, medicinal), por lo que evaluar la capacidad de esta biomasa para adsorber metales pesados y plaguicidas es de suma importancia. Existe una gran cantidad de organismos marinos que utilizan los mantos de algas como sustrato, alimento, refugio o zona de reproducción, por lo que a partir de los resultados obtenidos se podría evaluar el efecto ecotoxicológico de la contaminación de cobre, zinc, cadmio, plomo y PMG en cuerpos de agua naturales en donde el alga se encuentra presente.

IV.1.1 - Adsorción de metales pesados.

A la hora de evaluar la capacidad de un material para adsorber metales pesados es fundamental realizar los análisis de equilibrio de adsorción. Sin embargo también es necesario saber cómo varía la velocidad de adsorción en función de la concentración del metal libre en solución y como esta velocidad de reacción se ve afectada en términos cinéticos, por las características del adsorbente (Ho y Ofomaja, 2006). Los resultados de adsorción de cobre, zinc, cadmio, plomo y PMG por *U. lactuca* en función del tiempo, la concentración, el pH y la temperatura se presentan a continuación.

IV.1.2 - Alga libre en suspensión.

IV.1.2.1 - Cinética de biosorción.

La concentración inicial del sorbato determina la cantidad máxima del mismo que será adsorbida, la figura IV.1.1 muestra esta dependencia de la adsorción con la concentración inicial de sorbato, para el cobre. Como se puede observar a medida que la concentración inicial de cobre aumenta, la cantidad máxima adsorbida (q_e) también aumenta.

La cinética de adsorción para Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *Ulva lactuca*

en función del tiempo, fuerza iónica constante, temperatura ambiente y pH 5.5 se muestra en la figura IV.1.2. Las concentraciones iniciales de los distintos metales fueron 0.81; 1.00; 1.01; 0.92 mM, respectivamente. La adsorción experimental (q) de los metales estudiados se calculó utilizando la ecuación III.3.1 (pag. 60). La adsorción de los metales aumenta con el tiempo de contacto alcanzando el máximo de adsorción durante las primeras dos horas de contacto entre el alga y los metales. El tipo de perfil de la curva obtenida sugiere que el recubrimiento sobre la superficie del adsorbente corresponde a una cobertura de tipo monocapa. Los valores de adsorción máxima (q_e) obtenidos fueron de 0.339, 0.145, 0.334 y 0.824 para el cobre, zinc, cadmio y plomo, respectivamente.

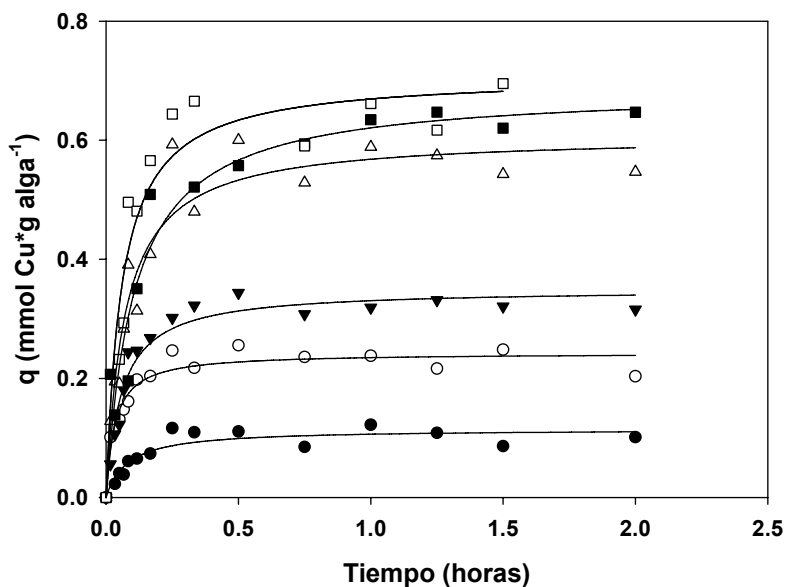


Figura IV.1.1: Cinética de adsorción de Cu(II) por *U. lactuca* a concentraciones iniciales de 0.4: (●); 0.63: (○); 0.95: (▼); 2.36: (Δ); 4.72: (■); 7.87: (□) a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

El máximo de adsorción para los cuatro metales se alcanza rápidamente (Fig. IV.1.2), siendo el zinc el menos adsorbido, y el plomo el de mayor adsorción. En función de estos resultados, los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de difusión intra-partícula se aplicaron a los resultados experimentales con el fin de interpretar los mismos. Los parámetros obtenidos para cada uno de estos modelos se expresan en la tabla IV.1.1.

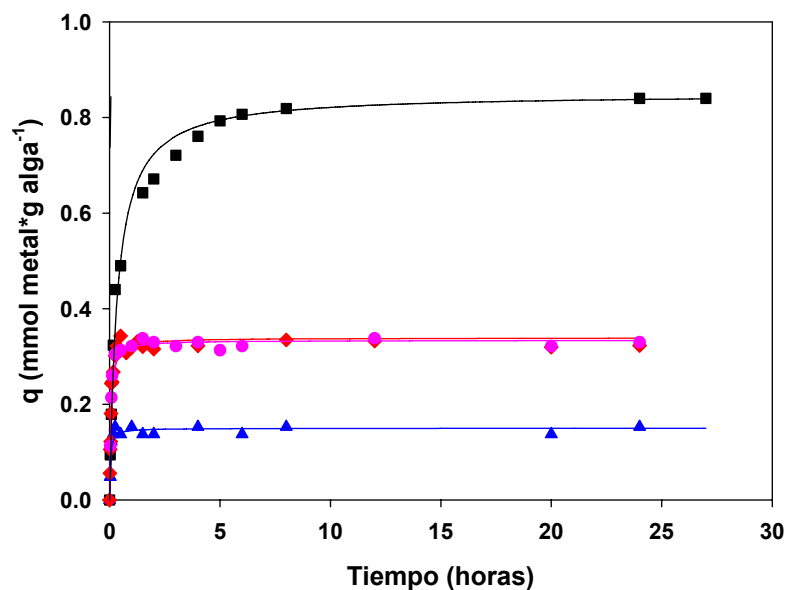


Figura IV.1.2: Cinética de adsorción de Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *U. lactuca* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Tabla IV.1.1: Parámetros cinéticos obtenidos para la adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por *U. lactuca* a temperatura ambiente, fuerza iónica constante y pH 5.5 cuando se aplicaron los modelos de difusión intra-partícula, pseudo primer orden y pseudo segundo orden. q_e : concentración de recubrimiento máximo, k_1 : constante de pseudo primer orden, k_2 : constante de pseudo segundo orden, k_{id} : constante de difusión intra partícula.

Metal		Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Pseudo-primer orden	q_{e1} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.13 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.831 ± 0.006	0.258 ± 0.025
	k_1 (horas^{-1})	13.71 ± 2.83	8.19 ± 0.85	2.89 ± 0.06	8.49 ± 0.85
	R^2	0.910	0.915	0.998	0.962
Pseudo-segundo orden	q_{e2} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.147 ± 0.002	0.324 ± 0.001	0.852 ± 0.002	0.328 ± 0.001
	k_2 ($\text{g} \cdot \text{horas}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$)	147 ± 11	266 ± 18	3.13 ± 0.18	103 ± 10
	R^2	0.996	0.999	0.999	0.999
Difusión Intra-partícula	k_{id} ($\text{mmol} \cdot \text{horas}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.81 ± 0.07	0.49 ± 0.07	0.51 ± 0.06	0.59 ± 0.10
	R^2	0.846	0.861	0.869	0.898

Las constantes cinéticas (k_1) obtenidas para el modelo de pseudo primer orden (Tabla IV.1.1) fueron calculadas a partir de la ecuación II.5.4 (pag. 48) y del gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (Fig. IV.1.3), donde q_e es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio por el alga y q_t es la cantidad de metal adsorbido a cada tiempo t . Los coeficientes de correlación obtenidos fueron mayores a 0.9. Los valores de q_{e1} obtenidos fueron menores que aquellos obtenidos experimentalmente para el zinc, cobre y cadmio, en cambio el valor obtenido para el plomo es similar al experimental.

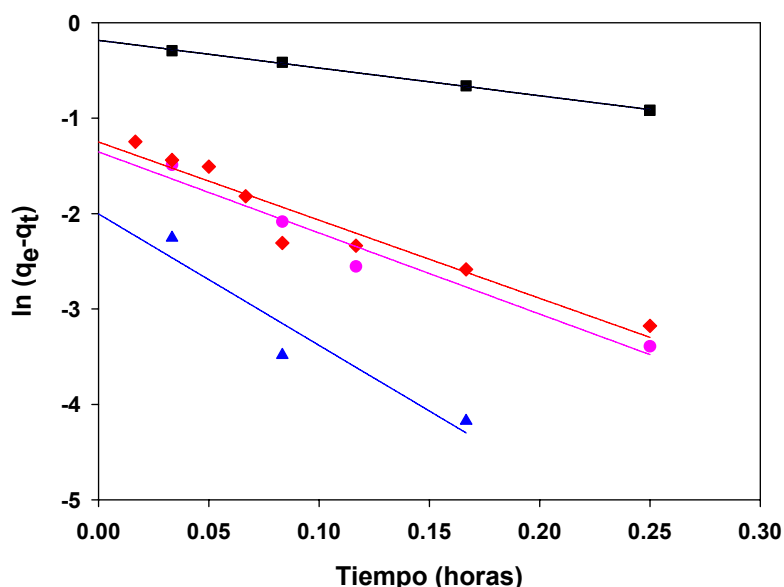


Figura IV.1.3: Modelo cinético de pseudo primer orden aplicado a la adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *U. lactuca*, a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

El modelo de pseudo segundo orden se aplicó a la adsorción de metales pesados por *U. lactuca*. La constante de pseudo segundo orden (k_2) y la concentración de recubrimiento máximo (q_{e2}) para cada uno de los metales se obtuvieron a partir de la pendiente y ordenada al origen, respectivamente, de la recta resultante de graficar t/q_t versus t como se observa en la figura IV.1.4 (Eq. (II.5.6), pag. 48).

Los factores de correlación obtenidos para el modelo cinético de pseudo segundo orden son todos mayores que 0.996 (Tabla IV.1.1) lo que supone un muy buen ajuste de los datos a este modelo. Los valores obtenidos de q_{e2} concuerdan con los valores experimentales. A partir de estos resultados se podría decir que

los datos experimentales presentan un buen ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden para todos los metales estudiados.

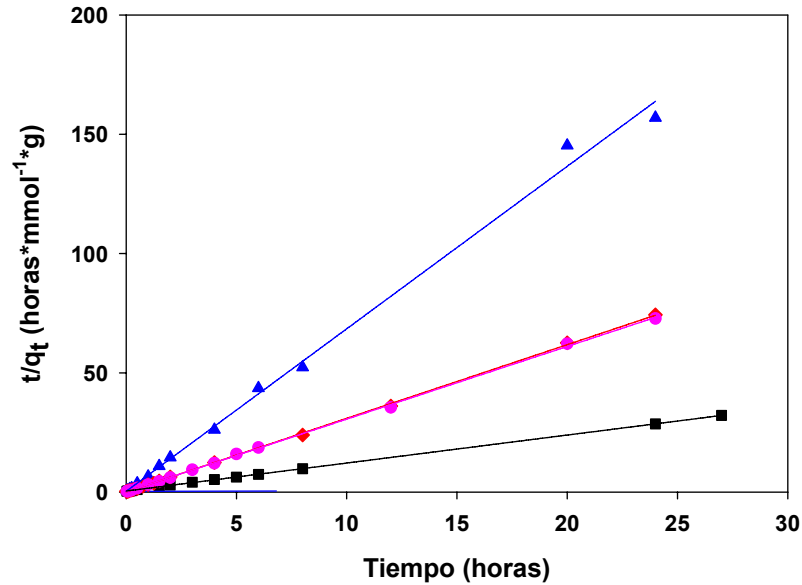


Figura IV.1.4: Modelo de pseudo segundo orden aplicado a la adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *U. lactuca*, a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Los valores de k_2 obtenidos para la adsorción de cobre y zinc por *U. lactuca* son considerablemente mayores que aquellos encontrados en la literatura para otros biosorbentes, el valor obtenido para el cadmio es similar y el valor obtenido para el plomo es menor (Areco y dos Santos Afonso, 2010; Guo et al., 2008; Homagai et al., 2010; Rao y Khan, 2009).

Por último, el modelo de difusión intra-partícula se aplicó a los resultados experimentales obtenidos. La figura IV.1.5 muestra los gráficos de q_e versus $t^{1/2}$ para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *U. lactuca* (Eq. (II.5.7), pag. 49). Como se puede observar, inicialmente los ajustes presentan una pendiente pronunciada, esto puede atribuirse a una adsorción sobre la superficie donde la difusión intra-partícula es el factor limitante, luego se alcanza el plateau que representa el equilibrio. La velocidad de difusión intra partícula para cada metal se obtuvo a partir de la pendiente de la porción lineal de la curva correspondiente.

En la figura IV.1.5 se ven, para algunos casos, las tres zonas lineales a que se hace referencia en el apartado II.5.8.3. Los factores de correlación (R^2) (Tabla IV.1.1) fueron menores que 0.9 en todos los casos estudiados. Las curvas no pasan por el origen, lo que indicaría que la difusión a través de los poros no es el factor limitante.

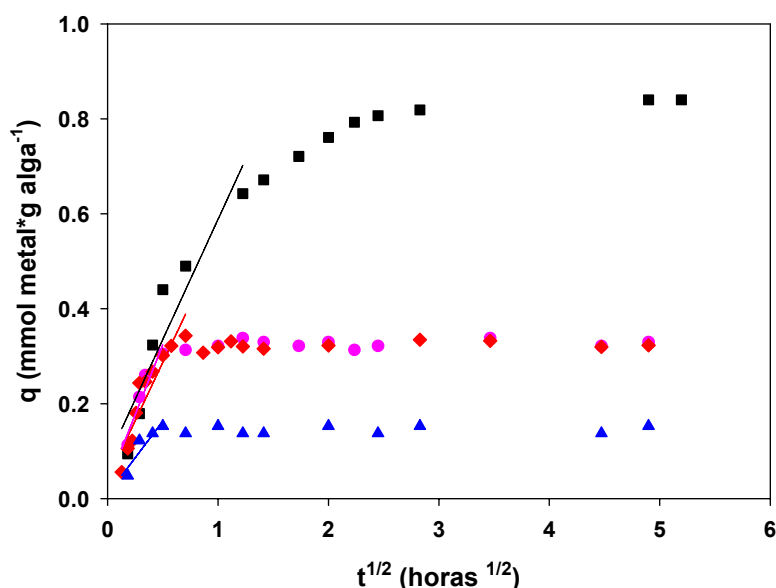


Figura IV.1.5: Modelo de difusión intra partícula aplicado a la adsorción Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *U.lactuca*, a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Los resultados aquí expuestos demuestran que los datos obtenidos experimentalmente para la adsorción de zinc, cobre, cadmio y plomo por *U. lactuca* pueden ser interpretados por el modelo de pseudo segundo orden, lo que sugiere un mecanismo de reacción controlado químicamente (Ho y McKay, 2003). La adsorción de plomo también puede ser interpretada por el modelo de pseudo primer orden.

IV.1.2.2 - Efecto de la temperatura.

En el punto IV.1.2 se presentaron los resultados de las cinéticas de adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo por *U. lactuca* a temperatura ambiente (25°). Para evaluar el efecto de la temperatura en el proceso, se realizaron las mismas experiencias a 7°C y 55°C (Fig. IV.1.6).

La adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo por *U. lactuca* aumenta con la temperatura, sin embargo a 55°C la velocidad decae debido probablemente a la degradación del material biosorbente (Volesky, 1990).

La energía de activación (E_a) del proceso se estimó a partir de los valores de las constantes de pseudo segundo orden y la ecuación de Arrhenius (Eq. (III.3.2), pag. 62) que relaciona la constante (k_2) con la temperatura (Tabla IV.1.2). Se debe tener en cuenta que en este tipo de sistemas está limitado el rango de temperaturas de trabajo ya que las mismas no pueden ser cercanas a 0°C debido

al congelamiento del solvente (agua) y que a temperaturas superiores a la ambiente se degrada el material.

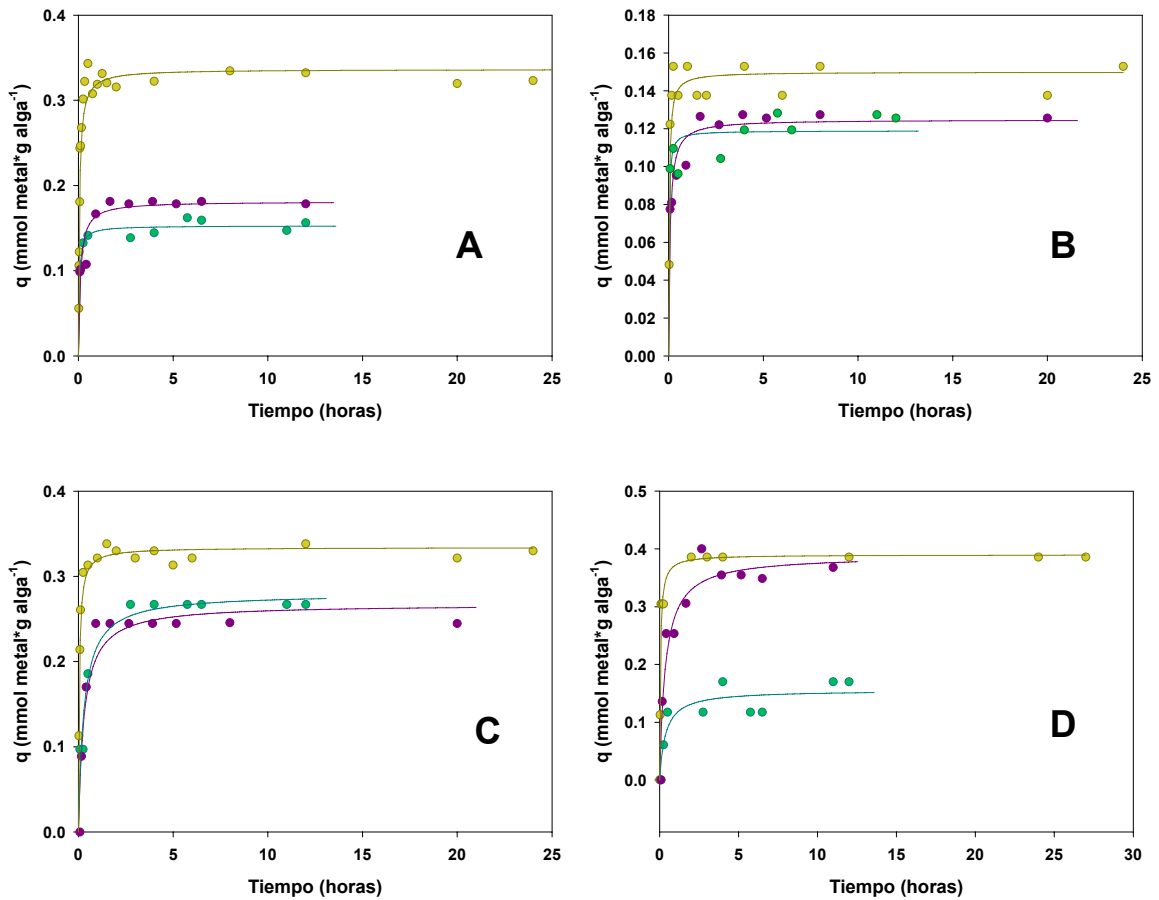


Figura IV.1.6: Cinéticas de adsorción de: (A) cobre, (B) zinc, (C) cadmio y (D) plomo por *Ulva lactuca* a 7°C (●), 25°C (●) y 55°C (●).

Tabla IV.1.2: Parámetros de E_a obtenidos para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *Ulva lactuca*.

Metal	E_a (kJ*mol ⁻¹)	Metal	E_a (kJ*mol ⁻¹)
Cu(II)	37.53	Cd(II)	66.74
Zn(II)	51.13	Pb(II)	87.29

El proceso de adsorción es más rápido para el cobre ya que tiene una menor E_a y el más lento es el del plomo con la mayor E_a . Si bien el proceso para plomo está cinéticamente más impedido, este metal es el que presenta mayor retención sobre *U. lactuca* debido, probablemente, a que el biosorbente tiene un mayor número de sitios superficiales específicos para este metal.

IV.1.2.3 - Isotermas de adsorción en suspensión.

La relación entre la adsorción y la concentración a temperatura constante puede representarse gráficamente y la curva obtenida se denomina isoterma de adsorción. En la literatura hay muchos modelos que son utilizados para la descripción de estas isotermas (Akhtar et al., 2009; Liu et al., 2009; Wang y Li, 2009), en este capítulo se presentan los datos de las isotermas de adsorción de los distintos metales estudiados a partir de los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich.

Las isotermas de adsorción de Langmuir de los iones metálicos Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por el alga *U. lactuca* se encuentran representadas en la figura IV.1.7.

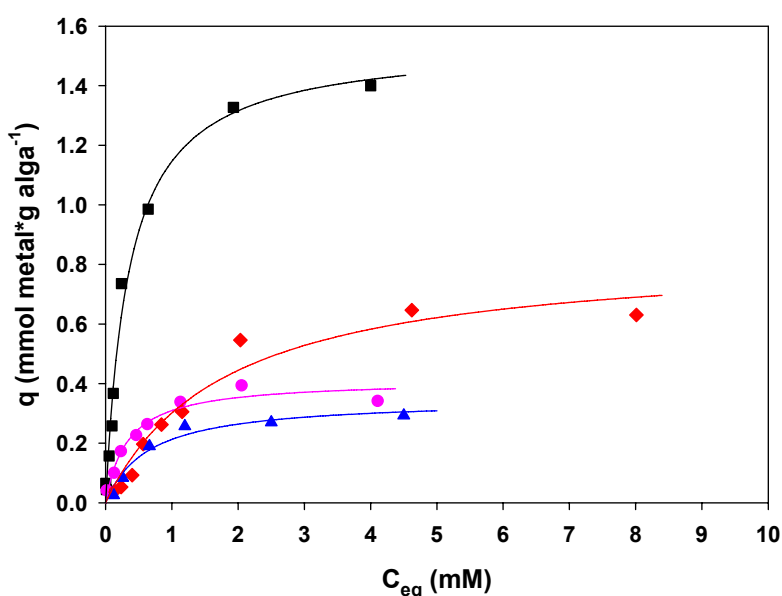


Figura IV.1.7: Isooterma de adsorción de Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *Ulva lactuca* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Los ajustes fueron realizados con el modelo de Langmuir.

Como se puede observar, la biosorción de los metales por *U. lactuca* a pH 5.5 y a concentraciones menores que 1.5 mM sigue la secuencia $Pb > Cd > Cu > Zn$ y a concentraciones mayores, la secuencia $Pb > Cu > Cd > Zn$. Las isotermas son regulares, positivas y cóncavas respecto del eje de las concentraciones. En la Tabla IV.1.3 se indican los parámetros obtenidos a partir del modelo de Langmuir (Eq. (II.3.1), pag. 32) para la adsorción de estos cuatro metales, junto con los factores de correlación (R^2) respectivos. La afinidad entre el adsorbente y el sorbato están representados por la constante K_L . El recubrimiento máximo q_{maxL} ,

sigue la secuencia $Pb > Cu > Cd > Zn$ y los valores obtenidos son mayores que los obtenidos experimentalmente ($0.66, 0.25, 0.35$ y $1.40 \text{ mmol} \cdot \text{g alga}^{-1}$, para el cobre, zinc, cadmio y plomo, respectivamente) y que algunos de los citados en la bibliografía para otros biosorbentes (Akhtar et al., 2009; Guo et al., 2008; Li et al., 2009; Pentari et al., 2009), aunque existen reportados en bibliografía valores de recubrimiento superiores para algunos metales, como el zinc y cadmio, (Areco y dos Santos Afonso, 2010; Homagai et al., 2010). En general los buenos adsorbentes tienen altos valores de q_{maxL} y K_L . *U. lactuca* presenta un alto nivel de saturación para el plomo y cobre, y niveles medios para el zinc y cadmio.

En la figura IV.1.8 se presenta el ajuste de los datos experimentales obtenidos por el modelo de isoterma de Freundlich, el cual no predice la saturación del adsorbente por el sorbato, sino que supone un recubrimiento infinito, indicando una adsorción en multicapa sobre la superficie del adsorbente. En la tabla IV.1.3 se presentan los valores de K_F , $1/n$ y el coeficiente de correlación (R^2) para la isoterma de Freundlich (Eq. II.3.3), pag. 32).

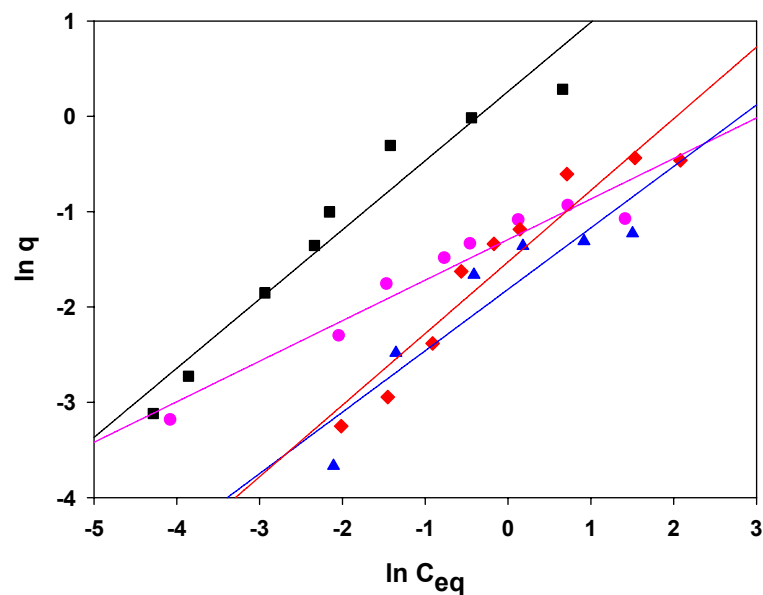


Figura IV.1.8: Análisis de regresión lineal de los datos experimentales a partir de la expresión lineal de la isoterma de adsorción Freundlich de Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *Uva lactuca* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Los coeficientes de correlación obtenidos cuando se ajustaron los datos experimentales al modelo de Freundlich son menores que aquellos calculados a partir del modelo de Langmuir.

Con el fin de establecer cuál es el modelo que mejor describe los datos experimentales también se realizaron los ajustes con el modelo de Dubinin-

Radushkevich (Eq. (II.3.4), pag. 33). En la tabla IV.1.3 se encuentran las constantes β y $q_{\max DR}$ calculadas a partir de la pendiente y ordenada al origen de la recta resultante de graficar $\ln q_e$ versus ε^2 , para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *U. lactuca* (Fig. IV.1.9).

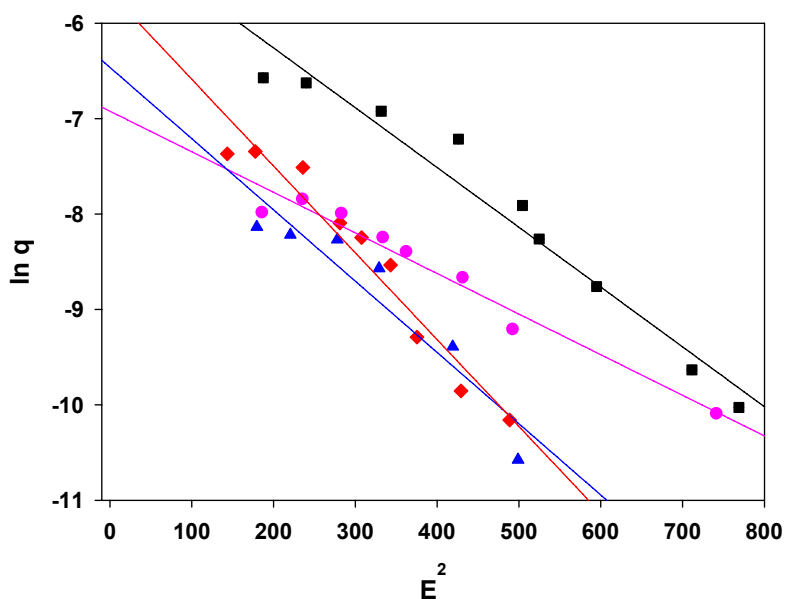


Figura IV.1.9: Isoterma de adsorción de Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *Uva lactuca* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Los ajustes fueron realizados con el modelo de Dubinin-Radushkevich.

La capacidad de adsorción predicha por el modelo de Dubinin-Radushkevich fue mucho menor que la obtenida experimentalmente o que la calculada usando el modelo de Langmuir.

Por último, los datos experimentales se ajustaron al modelo de Temkin (Eq. (II.3.8), pag. 34) según el cual se pueden obtener las constantes B , relacionada con el calor de adsorción, y K_T a partir de la pendiente y ordenada al origen, respectivamente, de la recta resultante de graficar q_e versus $\ln C_e$ (Fig. IV.1.10). Los valores de K_T obtenidos son mucho menores que algunos de los valores reportados en bibliografía para otros adsorbentes (Abdel-Ghani y Elchaghaby, 2007; Kolodynska, 2010; Rao et al., 2009), lo que conduce a una importante sobreestimación del valor de entalpía representado por el parámetro b que en este caso alcanza valores de 490, 225, 45 y 325 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el zinc, cobre, plomo y cadmio, respectivamente. Los parámetros obtenidos se presentan en la

tabla IV.1.3. Los coeficientes de correlación obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales para todos los metales estudiados son menores que los obtenidos cuando los datos se ajustaron al modelo de Langmuir, a pesar de que el recubrimiento máximo calculado con este modelo reproduce los valores experimentales.

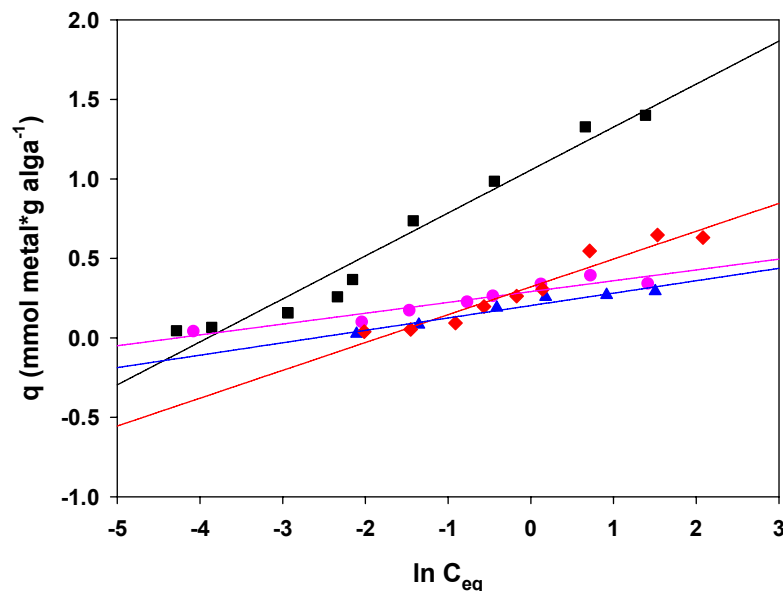


Figura IV.1.10: Isotherma de adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), por *Ulva lactuca* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Los ajustes fueron realizados con el modelo de Temkin.

Los resultados expuestos anteriormente demuestran que la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) presentan un mejor ajuste por el modelo de Langmuir respecto de todos los otros modelos estudiados.

IV.1.2.4 - Parámetros termodinámicos.

Se calcularon los valores de energía libre (Eq. (II.3.6), pag 33) de sorción por molécula de sorbato, requeridas para transferir un mol de iones desde la solución a la superficie de la biomasa. Los valores de energía obtenidos (Tabla IV.1.4) tienen valores de E cercanos o mayores a 8 kJ mol^{-1} , lo que indica que la adsorción de los metales estudiados se realizó a través de proceso de quimisorción ya que la adsorción física tiene valores de $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabla IV.1.3: Parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *Ulva lactuca* por los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich.

Me	Langmuir			Freundlich		
	$q = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{(1 + K_L * C_e)}$			$q=K_F C_e^{1/n}$		
	q_{maxL} mmol*g ⁻¹	K_L l*mmol ⁻¹	R^2	K_F l*mmol ⁻¹	1/n	R^2
Zn	0.35±0.03	1.56±0.46	0.959	0.16±0.03	0.64±0.14	0.841
Cu	0.85±0.09	0.55±0.14	0.954	0.22±0.02	0.75±0.09	0.906
Pb	1.55±0.06	2.86±0.32	0.989	1.30±0.25	0.73±0.07	0.942
Cd	0.41±0.03	3.03±0.64	0.959	0.27±0.02	0.43±0.05	0.930
Me	Temkin			Dubinin–Radushkevich		
	$q=B*\ln K_T+B*\ln C_e$			$\ln q = \ln q_{max} - \beta \epsilon_0^2$		
	B mmol*g ⁻¹	K_T l*mmol ⁻¹	R^2	$q_{maxDR} * 10^{-3}$ mmol*g ⁻¹	$-\beta * 10^{-3}$ mol ² *joule ⁻²	R^2
Zn	0.078±0.009	13.47±2.05	0.948	1.56±0.69	7.5±1.3	0.889
Cu	0.175±0.017	6.24±0.33	0.938	3.42±0.93	9.10±0.80	0.944
Pb	0.270±0.020	49.66±4.84	0.961	6.70±1.69	6.30±0.50	0.958
Cd	0.068±0.009	71±23	0.903	0.98±0.14	4.30±0.30	0.961

Tabla IV.1.4: Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Pb(II) y Cd(II) por *Ulva lactuca* a pH=5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Me	Langmuir	Temkin	D–R	Parámetros termodinámicos
	ΔG°_L kJ*mol ⁻¹	ΔG°_T kJ*mol ⁻¹	E kJ*mol ⁻¹	ΔG° kJ*mol ⁻¹
Zn	-18.22	-23.56	8.18	-35.31
Cu	-15.63	-21.65	7.41	-33.35
Pb	-19.72	-26.79	8.93	-26.32
Cd	-19.86	-27.69	10.84	-33.48

Los valores negativos de ΔG° , ΔG°_L y ΔG°_T (Tabla IV.1.4), demuestran el

carácter espontáneo del proceso de adsorción por *U. lactuca*. Estos fueron calculados a partir de las ecuaciones II.5.1, II.5.2 (pag. 46) y de las constantes de equilibrio K_L y K_T , los valores obtenidos son similares a los reportados por otros autores para la adsorción de cobre, cadmio, plomo y zinc sobre diferentes bioadsorbentes (Feng et al., 2011; Nagpal et al., 2010; SenthilKumar et al., 2011).

IV.1.2.5 - Influencia del pH.

Se midió la capacidad de biosorción máxima (q_e) de cobre, zinc, cadmio y plomo por *U. lactuca* a diferentes valores de pH (2, 3, 4 y 5.5). Las concentraciones iniciales para cada uno de los metales fueron de 0.76, 0.89, 0.44 y 0.21, respectivamente. Los resultados se presentan en la figura IV.1.11.

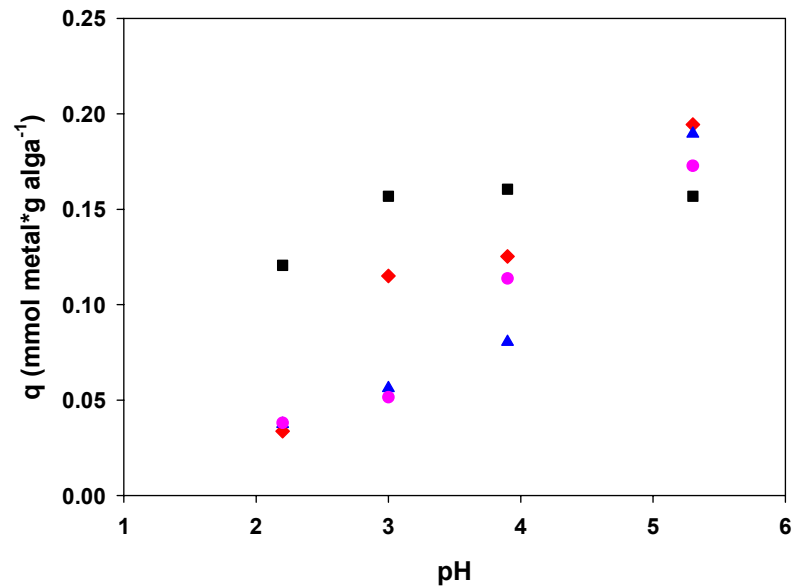


Figura IV.1.11: Biosorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *Ulva lactuca* en función del pH. Los valores aquí expresados representan la media de todos los resultados obtenidos.

La biosorción de Pb(II) no muestra dependencia con el pH, mientras que la adsorción de Zn(II), Cd(II) y Cu(II) en condiciones ácidas varía linealmente con el pH.

IV.1.3 - Adsorción sobre *Ulva lactuca* soportada en diferentes matrices.

Para poder aplicar una determinada biomasa en la depuración de efluentes contaminados es necesario diseñar una matriz que la contenga y a través de la cual pueda fluir el efluente contaminado. Dicha matriz debe ser de fácil

manipulación, no debe afectar las propiedades adsorptivas de la biomasa, debe permitir una amplia superficie de contacto entre el adsorbente y el sorbato, debe ser económicamente viable y sustentable. Una vez diseñada una matriz que cumpla con los requisitos previos, es necesario construir un sistema experimental que la contenga y que permita el flujo del efluente a través de la misma.

IV.1.3.1 - Alga fijada en agar.

Se construyó una matriz de agar la cual contenía el alga *U. lactuca* previamente tratada, según lo expuesto en el apartado III.1.5 (pag. 55) y se evaluó la capacidad de adsorción de la matriz agar-alga. Previamente, y a efectos comparativos, se estudió si el agar poseía capacidad de adsorber metales pesados, los resultados obtenidos demostraron que los valores de adsorción de este material no son significativos.

La figura IV.1.12 muestra las cinéticas de adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por el alga *U. lactuca* fijada en agar, las concentraciones iniciales fueron 0.79, 0.80, 0.80 y 0.45 mM, respectivamente. Los experimentos se realizaron por duplicado y los valores expuestos en la figura son la media de los mismos, los cuales presentaron un valor menor al 5% de desvío estándar. A cada uno de los puntos medidos se le restó el valor correspondiente de adsorción del agar.

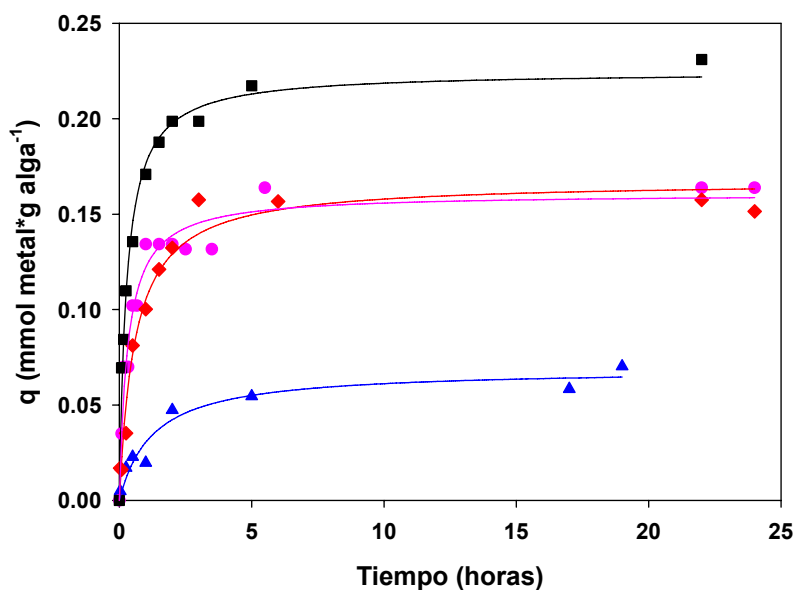


Figura IV.1.12: Cinética de adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente por la matriz agar-*U. lactuca*.
La adsorción de metales pesados por el agar-alga sigue la secuencia de

biosorción $Pb > Cu \sim Cd > Zn$ (Fig. IV.1.12). El plomo es el metal mayormente adsorbido aún cuando la concentración inicial fue la menor. Si bien la secuencia es similar a la observada para la adsorción de estos metales por el alga libre en solución se observa una marcada disminución en la adsorción de cobre y plomo cuando estos son adsorbidos por el agar-alga.

En la figura IV.1.13 se presenta la comparación en la adsorción de los distintos metales aquí estudiados por *U. lactuca* en suspensión y fijada en agar. Las concentraciones iniciales fueron de $65 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ para todos los metales estudiados.

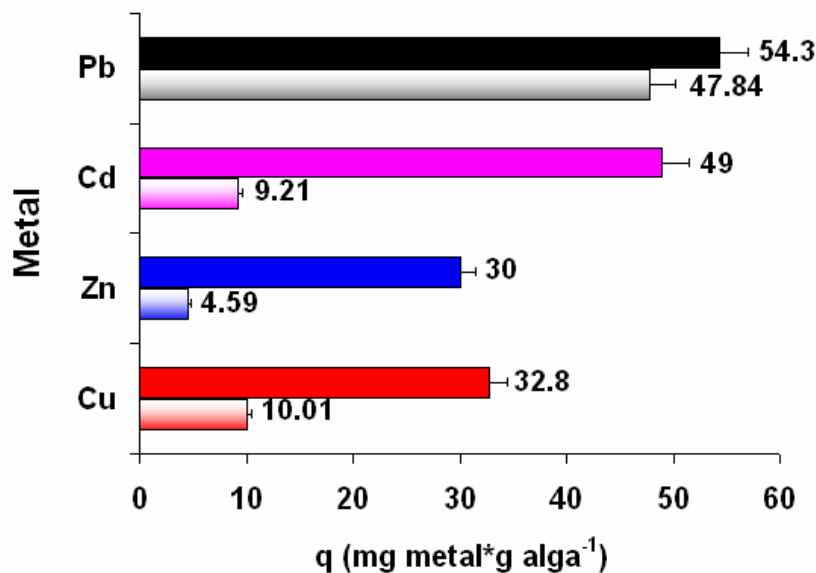


Figura IV.1.13: Adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) $C_0=65 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente para *U. lactuca* en suspensión (■) y fijada en agar (▣).

La eficiencia de biosorción es mayor en el caso del alga en suspensión respecto del agar-alga (Fig. IV.1.13). Esto puede deberse a que al estar el alga fijada disminuye la superficie de contacto de la misma con la solución. La diferencia en la adsorción es menor para el caso del plomo, seguido por el cobre, cadmio y zinc.

Se evaluó la reutilización del material adsorbente agar-alga. Para lo cual simplemente se lavó el material previamente utilizado con agua mili-Q, ya que el agar es susceptible a los ácidos. En la figura IV.1.14 se comparan los porcentajes de adsorción del material utilizado por primera vez respecto de cuando es reutilizado en un segundo proceso de biosorción.

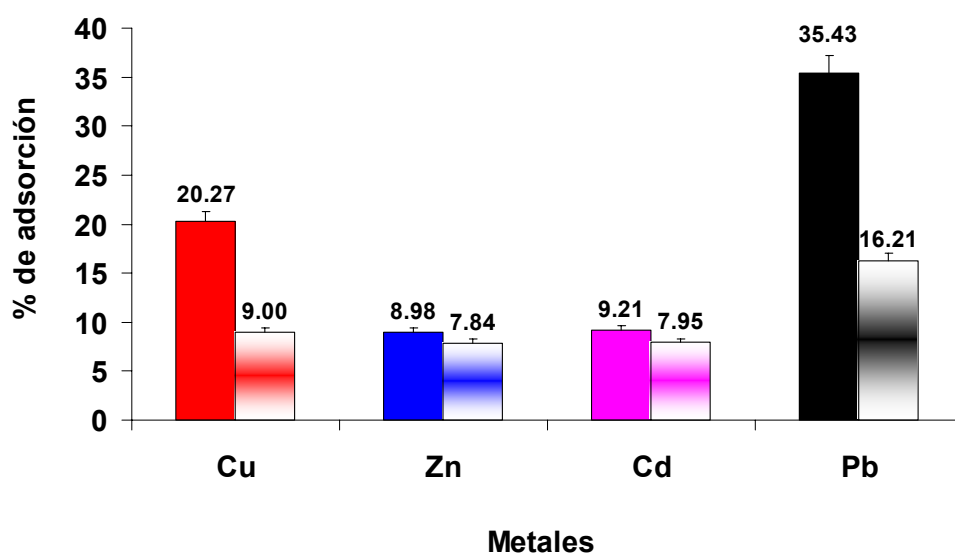


Figura IV.1.14: Porcentajes máximos de adsorción para la adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por *U. lactuca* fijada en agar. En donde (■) corresponde al % máximo de adsorción de la matriz utilizada por primera vez y (▒) corresponde al % máximo de adsorción del material reutilizado.

En todos los casos estudiados disminuye el porcentaje máximo de biosorción al reutilizar el material adsorbente (Fig. IV.1.14). Las diferencias más significativas se observan en la adsorción de plomo y cobre, esto probablemente se debe a que la desorción de los metales previamente adsorbidos por el lavado del agar-alga con agua milli-Q no es eficiente, quedando parte de los mismos retenidos en la matriz reduciendo el número de sitios disponibles para la biosorción. Debería esperarse que el efecto fuera más notorio para los metales que son más específicamente adsorbidos por el biomaterial, es decir aquellos para los cuales la energía de adsorción es mayor, lo que se traduce en mayores valores de constantes de adsorción y q_{max} .

Una de las desventajas que presenta el agar es que es fácilmente biodegradable por lo que se descompone rápidamente. Si a esto le sumamos el hecho de que la eficiencia de adsorción del alga-agar desarrollada fue mucho menor que la obtenida para la adsorción del Cu(II), Zn(II), Pb(II) y Cd(II) por el alga en suspensión, y de que la capacidad de adsorción del agar-alga disminuye al ser reutilizada, podemos concluir que el agar-alga no es el sistema adecuado para ser utilizado en la depuración de efluentes contaminados.

IV.1.3.2 - Alga fijada en HDPE.

Posteriormente, se fijó el alga *U. lactuca* a matrices de polietileno de alta densidad. La ventaja de utilizar este material es que el mismo no se degrada en el corto plazo y proviene de botellas de agua mineral, lo que hacen al proceso aún más sustentable y económico.

Los resultados aquí presentados son preliminares y solamente se realizaron para la adsorción de Cu(II).

En la figura IV.1.15 se presenta la cinética de adsorción de Cu(II) por HDPE- alga, la cinética de adsorción del alga en suspensión y la adsorción del alga fijada sin considerar los efectos del HDPE (blanco restado). Las concentraciones iniciales en todos los ensayos fue de 1.6 mM de cobre. Todos los ensayos se realizaron por triplicado y los resultados expuestos son la media de las réplicas. Los desvíos estándar fueron menores al 4.5%.

La eficiencia de adsorción de cobre por el sistema HDPE-alga (Fig. IV.1.15) es casi el doble que aquella obtenida para la adsorción de este metal por el alga en suspensión, este aumento esta dado por la contribución del polietileno que también adsorbe cobre. Los procesos son aditivos, ya que por simple diferencia se puede reproducir la curva de adsorción del metal para el alga libre en suspensión.

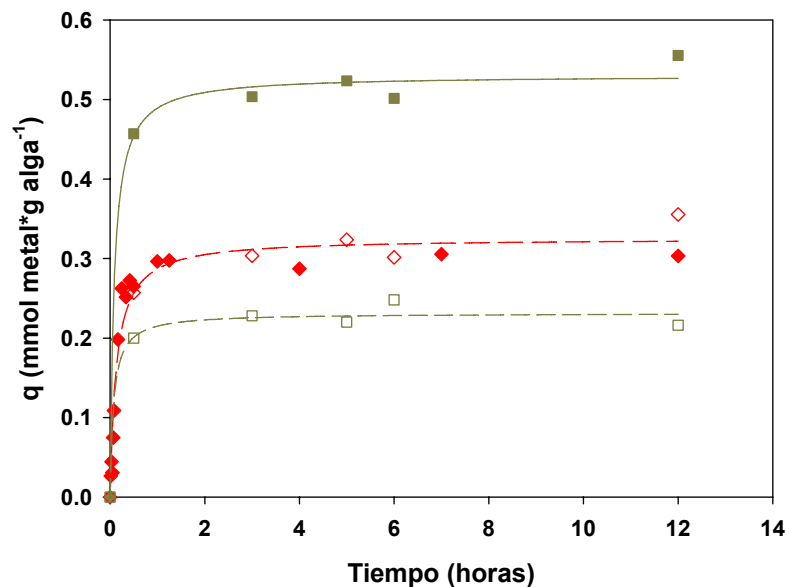


Figura IV.1.15: Cinética de adsorción de Cu(II) a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente por HDPE-*U.lactuca* (■), el alga libre en solución (◆), el alga empaquetada en HDPE con el blanco restado (◇) y PET (□).

Estos resultados son prometedores e incentivan a seguir con el desarrollo de esta matriz la cual debe ser también evaluada para la adsorción de Zn(II), Cd(II) y Pb(II) y así poder determinar la eficiencia de la misma en la adsorción de más de un metal.

IV.1.4 - Adsorción - Desorción en columnas.

IV.1.4.1 - Adsorción - Desorción en columnas. Soluciones mono metálicas

La adsorción de contaminantes por material empacado en columnas se detalla en algunos trabajos de la literatura (Gurbuz, 2009; Kalavathy et al., 2010; Marandi et al., 2008), todos los resultados expuestos demuestran un aumento en la eficiencia de adsorción cuando el material adsorbente se encuentra retenido en columnas respecto de la adsorción en suspensión aún cuando hay más de un sorbato presente en la solución. Las columnas presentan la ventaja de que el material adsorbido puede ser fácilmente removido por el agregado de un ácido.

La adsorción y desorción de cadmio por *U. lactuca* empacada en columna para cuatro ciclos sucesivos se presenta en la figura IV.1.16, en toda la experiencia la concentración inicial del metal fue de 1 mM.

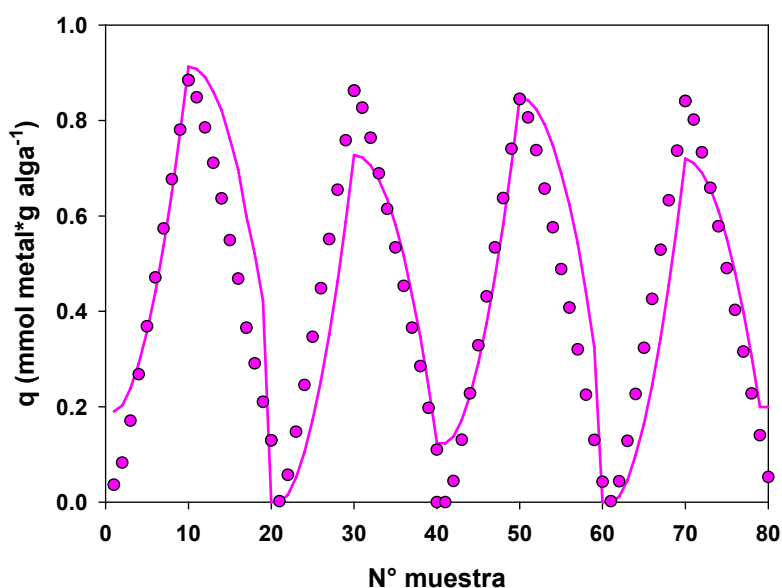


Figura IV.1.16: Adsorción/desorción de Cd a pH 5.5 por *Ulva lactuca* empacada en columna. Los símbolos corresponden a los resultados experimentales y las líneas están calculadas utilizando las ecuaciones II.3.9 y II.3.10 de las páginas 35 y 36, respectivamente, los valores experimentales de la concentración de entrada, de la concentración de elución y del flujo de las fases móviles.

Los datos experimentales se ajustaron utilizando las ecuaciones II.3.9 y II.3.10 (págs. 35 y 36), los valores experimentales de la concentración de entrada, de la concentración de elución y del flujo de la fase móvil. Una vez finalizado cada uno de los ciclos de adsorción el cadmio adsorbido fue completamente removido de la columna (ciclo de desorción) por agregado de H_2SO_4 (10^{-3} M). La eficiencia de adsorción del segundo ciclo del alga empaquetada en la columna disminuye en un 10 ± 5 % respecto del primer ciclo de adsorción, luego la eficiencia se mantiene constante.

La adsorción de plomo ($C_0= 0.5$ mM) por *U. lactuca* fijada en una columna y la reutilización del material empaquetado en reiterados ciclos de adsorción y desorción por agregado de H_2SO_4 (10^{-3} M) se muestra en la figura IV.1.17. La adsorción del metal disminuye en alrededor de un 20% luego del primer ciclo de adsorción, permaneciendo constante en los ciclos posteriores. A diferencia de lo que ocurre con el cadmio, la desorción del metal por el ácido no es completa, lo que puede conducir al descenso en la capacidad de adsorción del alga con posterior agotamiento de la columna.

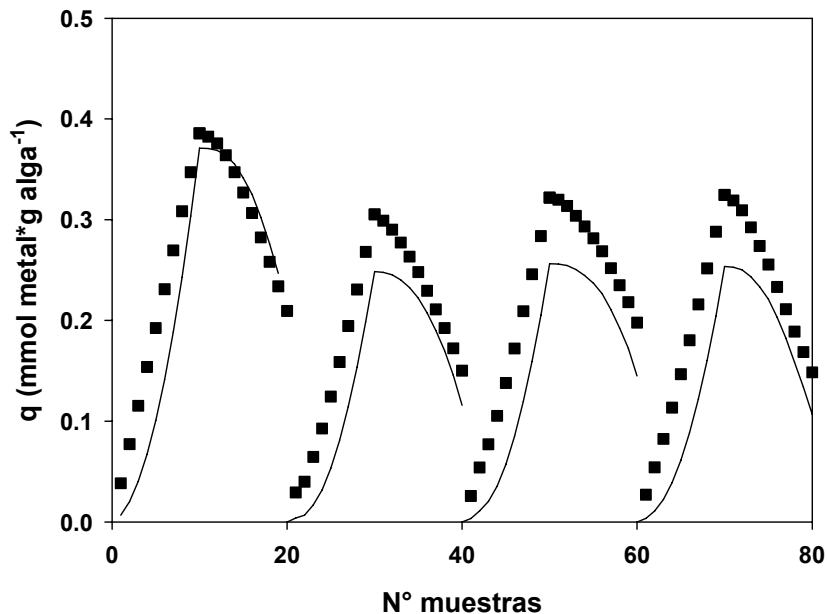


Figura IV.1.17: Adsorción/desorción de Pb a pH 5.5 por *Ulva lactuca* empaquetada en columna. Los símbolos corresponden a los resultados experimentales y las líneas están calculadas utilizando las ecuaciones II.3.9 y II.3.10 de las páginas 35 y 36, respectivamente, los valores experimentales de la concentración de entrada, de la concentración de elución y del flujo de las fases móviles.

IV.1.4.2 - Adsorción - Desorción en columnas. Soluciones binarias de metales.

El efecto de la presencia de más de un sorbato en la solución se midió por agregado a la columna de una solución mezcla de cadmio y plomo evaluándose la adsorción de cadmio en presencia de plomo y la de plomo en presencia de cadmio a concentraciones iniciales de cadmio de 0.6 mM y de plomo de 0.27 mM.

La retención de ambos metales por la columna disminuye por co-adsorción (Fig. IV.1.18), esto puede deberse a que ambos metales compiten por los mismos sitios de unión presentes en la pared del alga con similares constantes de afinidad por la superficie ($K_{LCd} = 3.03 \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1}$ y $K_{LPb} = 2.86 \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1}$). Las líneas de la figura IV.1.18 están, en todos los casos, calculadas utilizando las ecuaciones II.3.9 y II.3.10 (págs. 35 y 36), los valores experimentales de la concentración de entrada, de la concentración de elución y del flujo de las fases móviles.

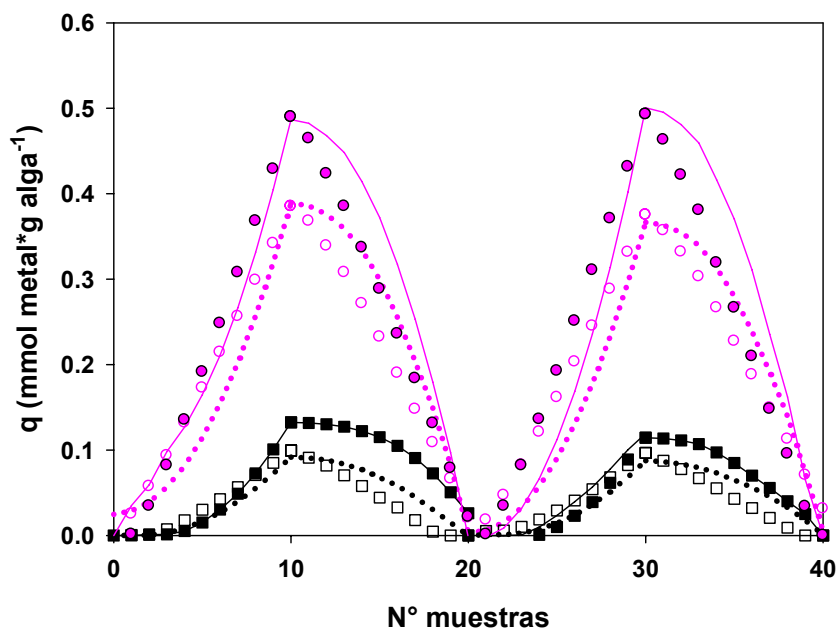


Figura IV.1.18: Adsorción/desorción de Cd (---○---) en presencia de Pb y de Pb en presencia de Cd (---□---) a pH 5.5 por *Ulva lactuca* empaquetada en columna comparada con la adsorción/desorción de cadmio (---●---) y de plomo (---■---) cuando no existe otro ión presente en solución. Los símbolos son los resultados experimentales y las líneas están calculadas utilizando las ecuaciones II.3.9 y II.3.10 de las páginas 35 y 36, respectivamente y los valores experimentales de la concentración de entrada, de la concentración de elución y del flujo de las fases móviles.

Si bien las capacidades máximas de adsorción de *U. lactuca* empaquetada en columnas no es mucho mayor que los valores de q_{\max} obtenidos para las

experiencias realizadas en suspensión, debe mencionarse que las cantidades de metal que se agregaron a las columnas no fueron suficientes como para saturar el material adsorbente contenido en estas, por lo que se espera que si se agrega un volumen mayor de solución de metales, aumentarán las cantidades de metal retenido. De todas formas la eficiencia de las columnas reside en la ventaja que supone su fácil desorción y reutilización.

IV.1.5 - Adsorción de glifosato.

El PMG es ampliamente utilizado como herbicida en los cultivos de soja alrededor del mundo, por lo que aparece como contaminante en suelos, napas subterráneas, ríos, lagos y lagunas, en dónde están presentes otros constituyentes naturales y/o contaminantes antropogénicos, tales como el cobre, por lo que ambos compuestos pueden coexistir en ambientes naturales.

La interacción del PMG con el alga *U. lactuca* se evaluó para determinar si esta biomasa puede ser utilizada como adsorbente del herbicida, para ello se realizaron ensayos de adsorción, donde no se observó retención superficial del PMG bajo ninguna condición experimental (Fig. IV.1.19). Cuando se realiza el agregado simultáneo de ambos sorbatos (cobre y PMG) no se observa adsorción, lo que indicaría que los complejos Cu-PMG (apartado II.2.4.2.1, pag. 24) no son adsorbidos sobre la pared de las células algales, siendo entonces la constante de formación de los complejos solubles mayor que la constante de formación de los complejos superficiales y que además las posiciones de coordinación del cobre están ocupadas por el PMG. Sin embargo, si la adición de los sorbatos se realiza en forma secuencial, primero el cobre y, una vez alcanzado el equilibrio, el PMG, se observa adsorción de ambos sorbatos (Fig. IV.1.19), por lo que la presencia del metal sobre la superficie es necesaria para promover la adsorción de PMG, lo que probablemente sucede a partir de un enlace covalente entre el cobre coordinado a la superficie y el grupo fosfonato del herbicida en forma similar a lo que ocurre sobre sustratos minerales tales como óxidos de hierro (Barja y dos Santos Afonso, 2000; Barja y dos Santos Afonso, 2005; Sheals et al., 2002), minerales arcillosos (Damonte et al., 2007; Khoury et al., 2010; Morillo et al., 1997) y suelos (Morillo et al., 2000; Pessagno et al., 2008), entre otros.

El recubrimiento superficial de cobre en presencia de PMG constante, es menor que el obtenido para el sistema libre de PMG (Fig. IV.1.19), lo que estaría

indicando que la concentración de cobre libre en suspensión susceptible de ser adsorbida por la superficie es menor debido a la formación de los complejos solubles de Cu-PMG.

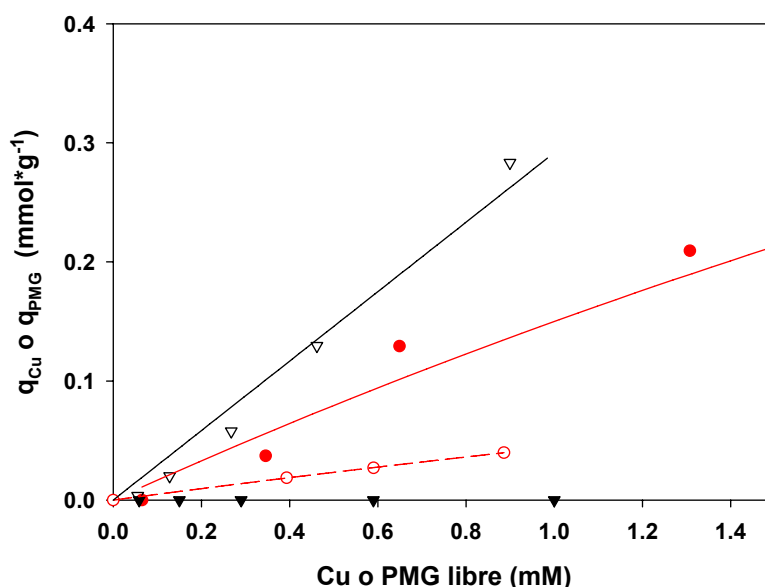
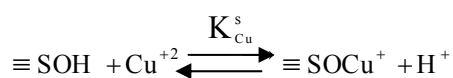
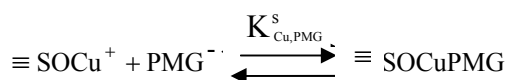


Figura IV.1.19: Isoterma de adsorción de PMG en ausencia de cobre (▼), Cu(II) en ausencia de PMG (●), PMG en presencia de Cu(II) constante e igual a 0.4 mM (▽) y Cu(II) en presencia de PMG constante e igual a 0.59 mM (○) a pH 3, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Los valores de adsorción máxima (q_{max}) para Cu(II) y PMG por *U. lactuca* se obtuvieron a partir de la ecuación III.3.1 (pag. 60).

Siendo entonces el mecanismo de la reacción, la adsorción de cobre en la superficie:



seguido de la adsorción de PMG sobre el cobre previamente adsorbido:



con una disminución de la concentración de cobre libre por complejación con PMG según las reacciones descritas en la página 24 (Eq. (II.2.1-II.2.3)).

Adsorciones variando las relaciones molares PMG:Cu se realizaron para encontrar las condiciones experimentales adecuadas para las isotermas. Las relaciones molares 3:1 y 1.5:1 no mostraron adsorción de PMG después de 24

horas de iniciado el experimento. Los resultados con relación equimolar PMG:Cu mostraron una leve adsorción del herbicida. A relaciones molares PMG:Cu mayores a 1:1.5, la adsorción de Glifosato se produjo en los primeros minutos de la reacción siendo la magnitud de retención del herbicida lo suficientemente grande como para garantizar que el error experimental no sea significativo respecto del orden de magnitud de la medida. A partir de estos resultados, esta relación molar se mantuvo constante en todos los experimentos para garantizar que no haya cambios en la especiación que puedan llevar a una errónea interpretación de los resultados.

Los resultados de la adsorción a pH 5.5, temperatura ambiente y relación molar y fuerza iónica constantes, se compararon para las siguientes combinaciones (Fig. IV.1.20):

PMG en ausencia de cobre

Cobre en ausencia de PMG

PMG en presencia de cobre

Cobre en presencia de PMG

el perfil de adsorción del cobre en presencia de PMG es diferente al de adsorción de cobre en ausencia del herbicida. La adsorción en presencia de PMG sigue una ley de crecimiento exponencial, mientras que en ausencia de PMG sigue el modelo de Langmuir con saturación de la superficie (apartado IV.1.2.3, Tabla IV.1.3). La adsorción de PMG sobre *U. lactuca* en presencia de Cu(II), puede ser representada por el mismo modelo que la adsorción de Cu(II) en ausencia de PMG.

A bajas concentraciones de cobre las isothermas de adsorción en presencia y ausencia de PMG son comparables. La isoterma de PMG a bajas concentraciones de cobre presenta el mismo perfil que la de adsorción del metal sobre *U. lactuca*, con una relación estequiométrica 1.5:1 entre el PMG y el cobre adsorbidos, lo que indicaría que el 50% de los cobres adsorbidos están coordinados a dos PMG, esto se produce en forma similar a la coordinación en solución acuosa descrita en las ecuaciones II.2.1-II.2.3 (pag. 24) y a través de la unión del grupo fosfonato del herbicida al igual que en sistemas previamente estudiados.

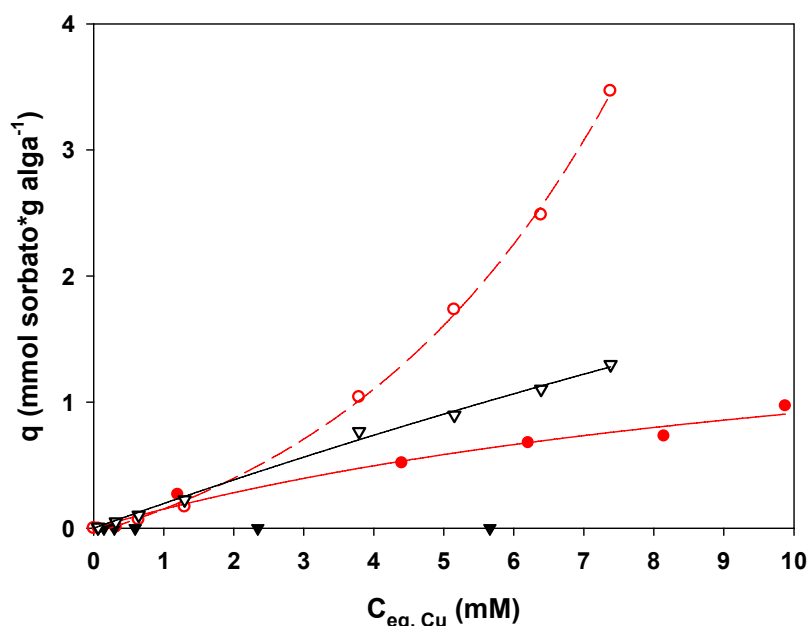


Figura IV.1.20: Isotherma de adsorción de PMG en función de la concentración de PMG y en ausencia de cobre (▼); isoterma de adsorción de Cu(II) en ausencia de PMG (●); isoterma de adsorción de Cu(II) en presencia de PMG (○); y PMG en presencia de Cu(II) como función de la concentración de Cu(II) (▽), a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

A medida que aumenta la concentración de cobre libre en la solución, la relación PMG:Cu adsorbido disminuye, esto puede deberse a que se están formando complejos superficiales $\equiv\text{Cu-PMG}$ quedando sobre la superficie sitios de cobre sin complejar o bien que los complejos $\equiv\text{Cu-PMG}$ que se forman son complejos bidentados donde un PMG se torsiona y compleja a dos sitios de cobre adyacentes. Sin embargo la concentración de PMG adsorbida aumenta en alrededor de un 50% respecto de la de cobre adsorbido en el sistema libre de PMG, y la concentración de cobre adsorbida en presencia del herbicida también aumenta respecto de la del sistema en ausencia de PMG ($q_{\text{Cu,PMG}}:q_{\text{Cu}} \cong 3$). El incremento en la adsorción de cobre es mucho mayor que el incremento de la adsorción de PMG, lo que estaría indicando que el cobre se va acumulando sobre la superficie formando complejos ternarios monodentados del tipo $\equiv\text{Cu-PMG-Cu}$ hasta $\equiv\text{Cu-PMG-Cu}_3$, donde ahora la coordinación del metal al herbicida ocurre a través del grupo amino o del carboxilo de la molécula. La contribución de complejos bidentados, bajo estas condiciones experimentales es mínima ya que el recubrimiento de cobre (q_{Cu}) es mucho mayor que el obtenido en ausencia de PMG a igual concentración de cobre en la solución.

Las adsorciones de cobre en presencia de PMG ($q_{Cu, PMG}$) y de PMG (q_{PMG}) en presencia de cobre a pH 3 se presentan en la figura IV.1.21. A concentraciones de cobre de equilibrio menores a 1.5 mM, la adsorción del metal en presencia y ausencia de PMG son similares, al igual que a pH 5.5; a concentraciones mayores se observa un aumento en la adsorción de cobre en presencia del herbicida respecto de la adsorción en ausencia del mismo, mientras que el recubrimiento de PMG es menor que el de cobre en todo el rango de concentraciones. El q_{PMG} es la mitad del q_{Cu} , lo que indica que el herbicida está coordinado a uno de cada dos cobres adsorbidos en la superficie del alga.

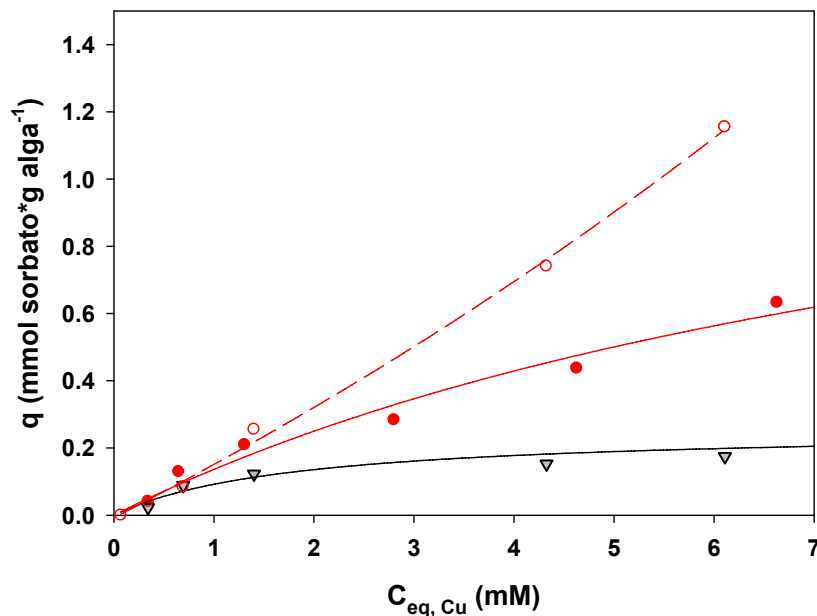


Figura IV.1.21: Isoterma de adsorción de: PMG en presencia de Cu(II) (▽), Cu(II) solo (●) y de Cu en presencia de PMG (○), a pH 3, fuerza iónica y temperatura constantes.

A concentraciones de cobre en equilibrio, mayores a 1.5 mM, el incremento en el recubrimiento de cobre en presencia de PMG sigue un comportamiento similar al descrito para pH 5.5, donde por cada PMG se coordinan 3 iones cobres adicionales.

IV.1.6 - Caracterización del biomaterial.

El área superficial de *U. lactuca* medida por adsorción de agua fue de $292 \pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La superficie de *U. lactuca* se analizó por microscopías electrónicas de barrido (SEM), los resultados (Fig. IV.1.22) revelaron la estructura superficial del

alga en donde los metales pesados y/o el PMG son adsorbidos.

En la figura IV.1.23 se presentan los resultados de EDS para el alga antes y después de ser utilizada como biosorbente de cobre, zinc, cadmio y plomo. En la misma se evidencia la presencia de cada uno de los metales adsorbidos en cada caso.

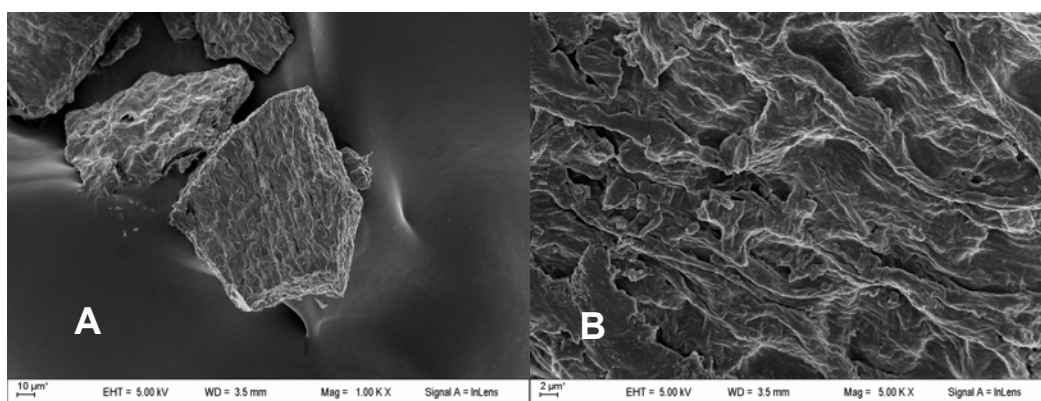


Figura IV.1.22: Imágenes SEM del alga *U. lactuca* a dos magnificaciones distintas (A: 1000X y B: 5000X) y 5 KV.

La capacidad de biosorción ha sido atribuida principalmente a las propiedades de la pared celular del adsorbente. Es por esto que las diferencias en la biosorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) puedan ser asignadas a los polisacáridos presentes en las paredes celulares del alga, probablemente porque estos compuestos orgánicos tengan distintas afinidades por cada uno de estos metales.

En la figura IV.1.24 se presentan los resultados de EDS de *U. lactuca* para la adsorción de PMG mediado por Cu(II), con una relación molar 1:1.5, PMG:Cu y a valores de pH de 2, 3, 4 y 5.5. El PMG no puede ser detectado mediante esta técnica ya que la molécula está constituida por los mismos elementos químicos que componen la pared celular: N, C, P y O. En estas imágenes sólo se observa la presencia del cobre adsorbido sobre la superficie del alga.

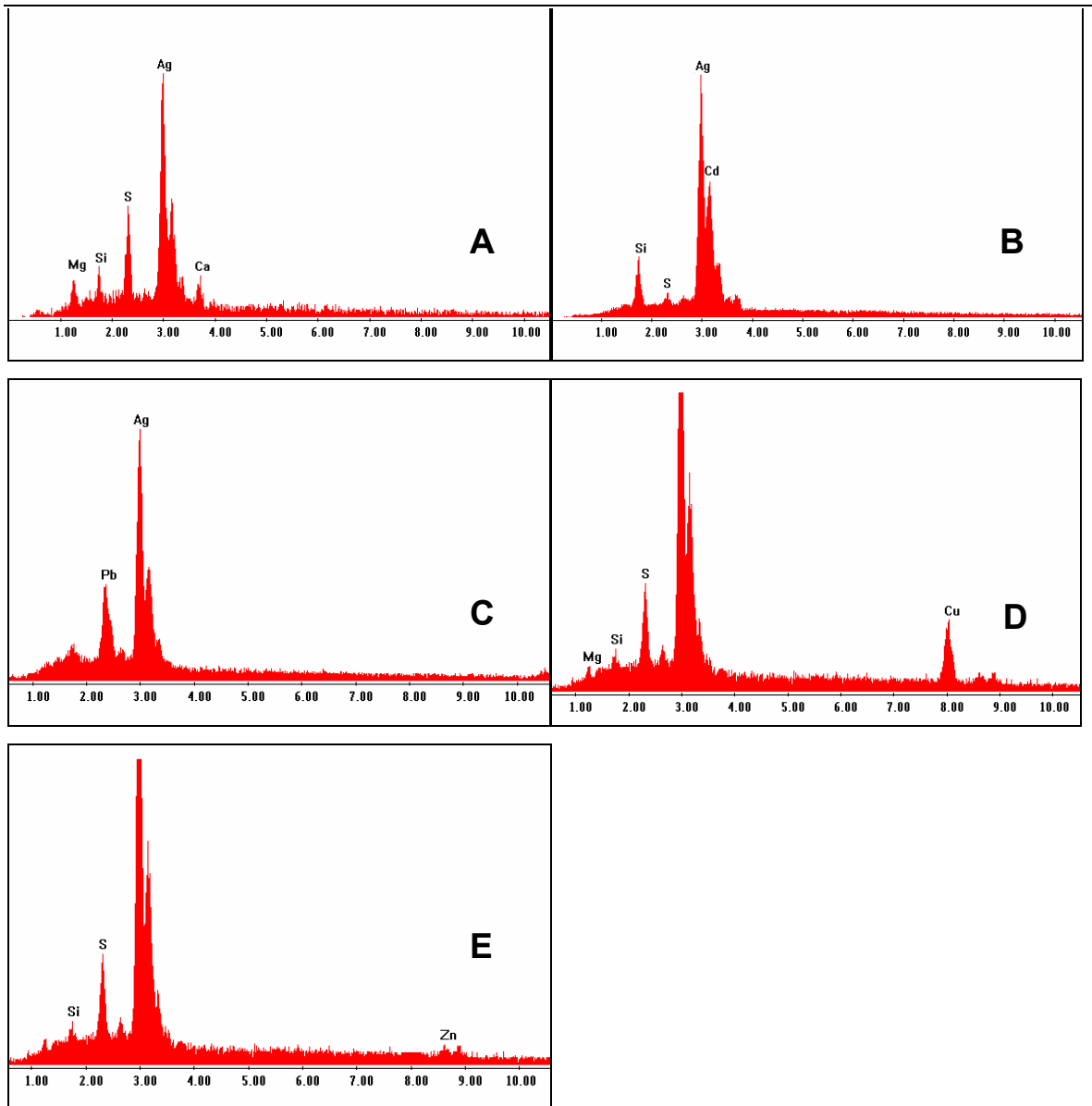


Figura IV.1.23: Imágenes EDS de *U. lactuca*: (A) antes del tratamiento; (B), (C), (D) y (E) después de la adsorción de Cd(II), Pb(II), Cu(II) y Zn(II), respectivamente. En todos los casos el pH fue de 5.5 y la fuerza iónica constante.

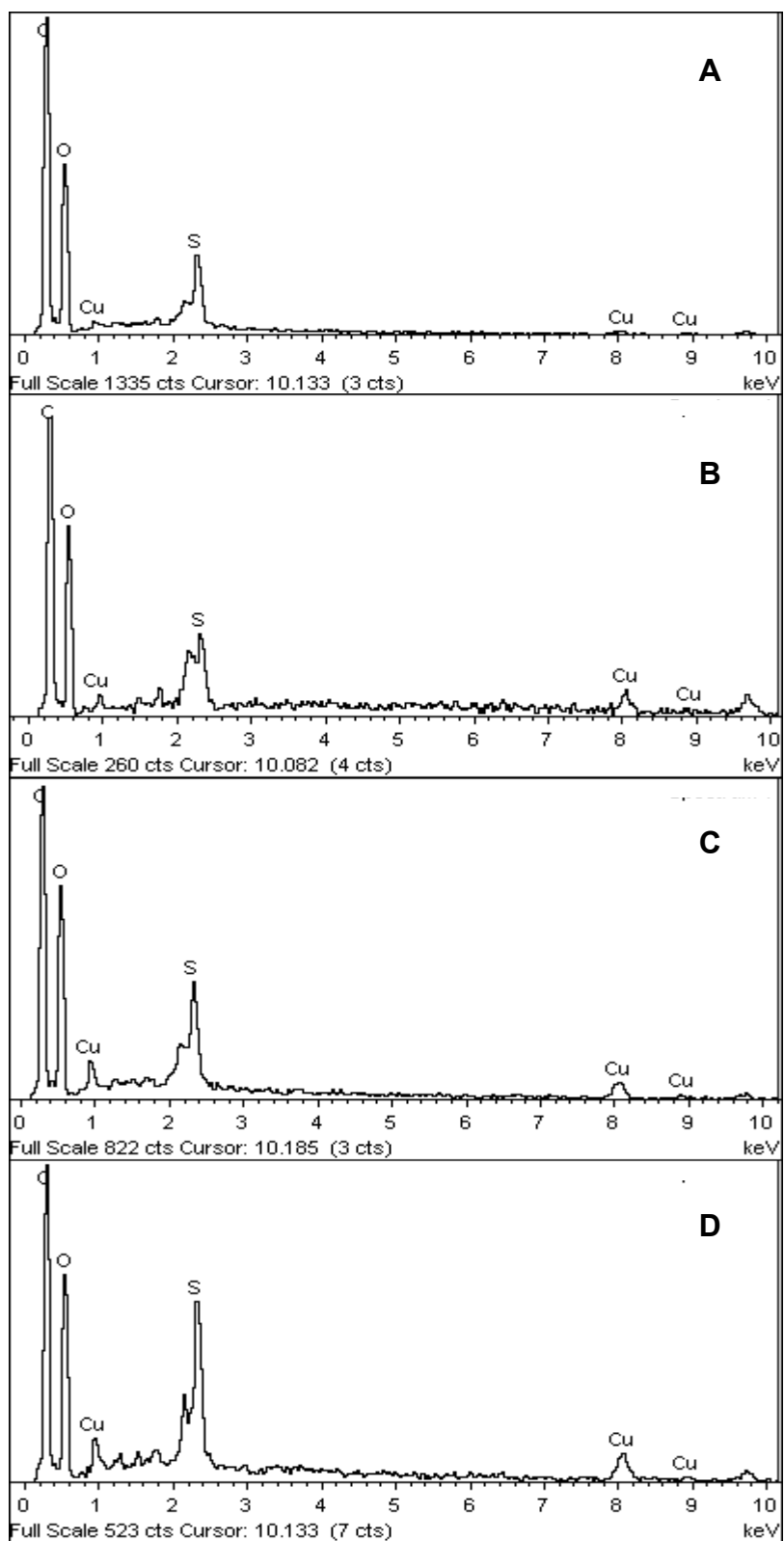


Figura IV.1.24: Imágenes EDS de *U. lactuca* a fuerza iónica constante y a: (A) pH 2; (B) pH 3; (C) pH 4 y (D) pH 5.5 después de la adsorción de Cu(II) y PMG a una relación de 1:1.5 de PMG:Cu.

Se puede observar que el valor de cobre adsorbido aumenta a medida que aumenta el pH, siendo los valores de cobre superficial de 0.96, 5.42, 4.91 y 6.39 % p/p para valores de pH de 2, 3, 4 y 5.5, respectivamente. Es de notar que para el sistema de adsorción de cobre sin PMG a igual concentración de cobre inicial, el recubrimiento superficial es de 0.42, 1.48, 1.61 y 2.52 % p/p para valores de pH de 2, 3, 4 y 5.5, respectivamente. Las diferencias entre los valores % p/p en presencia y ausencia de PMG muestra que la acumulación de cobre en la superficie es mayor debida a la presencia del herbicida.

IV.1.7 - Discusión.

A partir de los resultados de adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo por *U. lactuca* se puede concluir que esta biomasa puede ser utilizada como adsorbente y que para que el proceso sea eficiente es muy importante tener en cuenta factores como la concentración inicial del sorbato, la temperatura y el pH de la solución, siendo los valores de pH cercanos al fisiológico aquellos en donde la biosorción se ve favorecida respecto de aquellos más ácidos. Esto evidencia que existe una competencia entre los protones y los metales aquí estudiados por los sitios de unión presentes en la pared del alga.

La adsorción de cobre, zinc, cadmio, plomo y PMG sigue un modelo cinético de pseudo segundo orden, alcanzando el máximo de adsorción en pocas horas lo que hace al proceso no sólo eficiente sino también rápido.

El proceso de adsorción debe realizarse a temperatura controlada, ya que por encima de ciertos valores se produce la degradación de la pared de *U. lactuca*. La adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo es mayor a 25°C entre las temperaturas estudiadas. El hecho de que se pueda realizar el proceso de adsorción a temperatura ambiente es una ventaja, ya que de esta forma se simplifica el proceso y se ahorran recursos energéticos.

La adsorción de los metales estudiados puede ser interpretada a partir del modelo de Langmuir, por lo que la adsorción de estos sorbatos se produce en una monocapa sobre la superficie del alga alcanzándose el equilibrio de adsorción cuando todos los sitios de unión presentes en la superficie del alga se encuentran unidos a un átomo o molécula de adsorbente. Los valores de q_{max} obtenidos son mayores que muchos de los reportados en bibliografía para otros biosorbentes lo que sugiere una mayor eficiencia de este adsorbente comparado con otros

estudiados.

El PMG puede ser separado de una solución por adsorción sobre *U. lactuca*, mediada por cobre, este proceso ocurre vía la formación de complejos superficiales ternarios que posteriormente lleva a la acumulación del metal sobre la superficie de la biomasa.

La generación de una matriz que contenga el material adsorbente es de suma importancia para hacer al proceso de adsorción más sencillo, eficiente, económico, sustentable y por sobre todo viable. La retención del material algal en una matriz de HDPE demostró ser un método eficiente el cuál debe seguir estudiándose para su posterior desarrollo y posible aplicación a nivel industrial, así como la adsorción por material fijado en columnas.

Capítulo IV.2 - Gymnogongrus torulosus

En el presente capítulo se muestran los resultados de adsorción de zinc, cobre, cadmio y plomo por el alga *Gymnogongrus torulosus*.

La importancia de haber estudiado esta macrófita como posible biosorbente de metales pesados radica en que la misma tiene un gran interés comercial en Argentina, ya que produce carragenanos, un polisacárido comúnmente utilizado en la industria de los hidrocoloides. No todo el material algal es utilizado en el proceso industrial, por lo que grandes cantidades del biomaterial son desechados. Los resultados aquí expuestos permitirían utilizar estos residuos para desarrollar una técnica de depuración de efluentes contaminados por metales pesados a partir de desechos algales.

Si bien los procesos de bioacumulación de metales dependen no solo de los mecanismos de captación e internalización de los contaminantes sino también de las características físico químicas del medio así como también del tamaño y naturaleza del organismo, los resultados aquí obtenidos permitirán determinar, en una primera instancia, como es la interacción de estos iones en solución cuando el alga se encuentra en su hábitat natural, y posteriormente evaluar los efectos de estos metales sobre la fisiología y por ende la biomasa algal.

IV.2.1 - Cinética de biosorción.

Estudios cinéticos de adsorción se realizaron con el fin de determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio. En la figura IV.2.1 se presenta la adsorción de zinc(II), cobre(II), cadmio(II) y plomo(II) por *G. torulosus* en función del tiempo, a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. La concentraciones iniciales de los distintos metales fueron 0.99; 0.83, 0.360 y 0.350 mM de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) respectivamente. Los ensayos fueron realizados por triplicado y los análisis de las réplicas presentaron coeficientes de variación menor al 4% para el plomo y cadmio, y valores mayores para el caso del zinc y cobre, lo que explica la dispersión de los datos. En la figura IV.2.1 se representa la media de los valores. Los desvíos estándar no fueron graficados para hacer más legible la figura.

La adsorción aumenta con el tiempo de contacto, es relativamente rápida y

en menos de 5 horas alcanza el equilibrio de adsorción (Fig. IV.2.1).

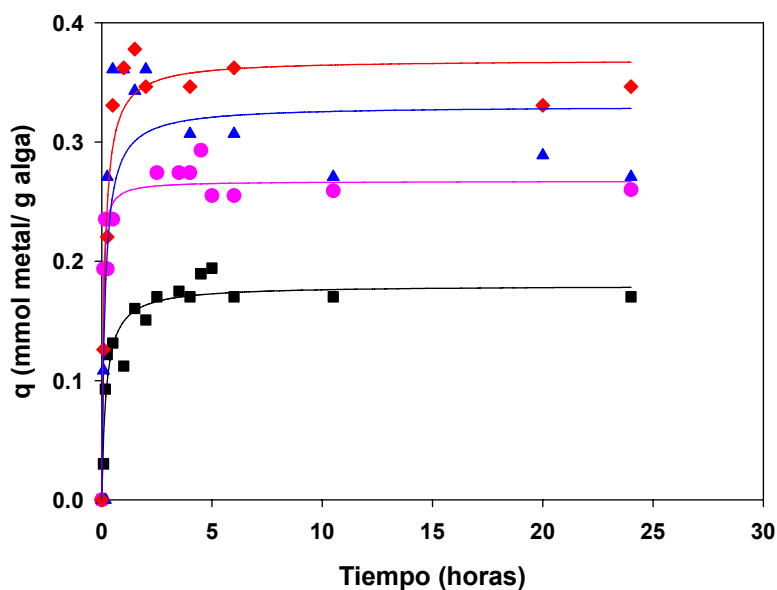


Figura IV.2.1: Cinética de adsorción de Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare) por *G. torulosus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

El perfil en el tiempo de la adsorción de los metales son curvas continuas que alcanzan la saturación, lo que sugiere una cobertura de tipo monocapa sobre la superficie del adsorbente. Los valores de recubrimiento máximo experimentales fueron 0.362, 0.340, 0.260 y 0.170 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para el cobre, zinc, cadmio y plomo, respectivamente. Como se puede ver los valores de la cinética de zinc presentan una marcada dispersión.

A los resultados experimentales obtenidos se le aplicaron tres modelos cinéticos con el fin de interpretar los mismos: modelo de pseudo-primer orden, modelo de pseudo-segundo orden y modelo de difusión intra-partícula. Los parámetros obtenidos para cada uno de estos modelos se expresan en la tabla IV.2.1.

Tabla IV.2.1: Parámetros cinéticos obtenidos para la adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por *G. torulosus* a temperatura ambiente, fuerza iónica constante y pH 5.5 cuando se aplicaron los modelos de difusión Intra-partícula, pseudo primer orden y pseudo segundo orden. q_e : concentración de recubrimiento máximo, k_1 : constante de pseudo primer orden, k_2 : constante de pseudo segundo orden, k_{id} : constante de difusión intra partícula.

Metal		Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Pseudo- primer orden	q_{e1} (mmol*g ⁻¹)	0.336±0.176	0.350±0.045	0.162±0.025	0.170±0.060
	k_1 (horas ⁻¹)	4.46±1.10	3.33±0.18	2.44±0.52	2.31±1.33
	R^2	0.788	0.987	0.881	0.500
Pseudo- segundo orden	q_{e2} (mmol*g ⁻¹)	0.275±0.004	0.340±0.004	0.172±0.002	0.262±0.002
	k_2 (g*horas ⁻¹ *mmol ⁻¹)	88±6	73±9	142±12	94±8
	R^2	0.998	0.999	0.998	0.999
Difusión Intra- partícula	k_{id} (mmol*horas ⁻¹ *g ⁻¹)	0.420±0.127	0.381±0.045	0.208±0.042	0.322±0.110
	R^2	0.732	0.958	0.892	0.739

Las constantes cinéticas (k_1) obtenidas para el modelo de pseudo primer orden de la tabla IV.2.1 fueron calculados a partir de la pendiente de la recta resultante de graficar $\ln(q_e - q_t)$ versus tiempo (t) (Fig. IV.2.2) (Eq. (II.5.4), pag. 48). Los coeficientes de correlación obtenidos fueron de entre 0.500 y 0.987 para todos los metales estudiados. Los valores de q_{e1} calculados a partir de este modelo para el cadmio no correlacionaron con los obtenidos experimentalmente, sin embargo para el resto de los metales estudiados fueron bastante similares a los valores experimentales. Si bien esto no es concluyente, es necesario evaluar los datos experimentales por los modelos de pseudo segundo orden y de difusión intra partícula para así decidir cuál es el modelo que mejor ajusta a los datos obtenidos.

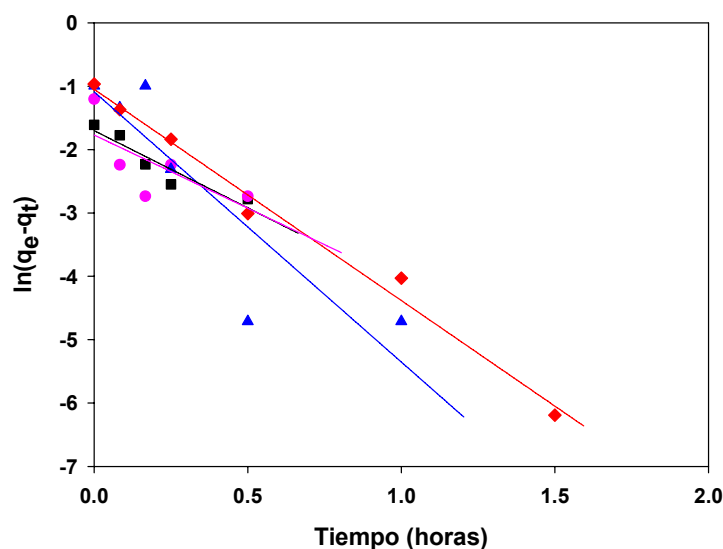


Figura IV.2.2: Modelo cinético de pseudo primer orden aplicado a la adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente por *G. torulosus*.

Se aplicó entonces, el modelo de pseudo segundo orden a la adsorción de metales pesados por *G. torulosus*. La constante de pseudo segundo orden (k_2) y la concentración de recubrimiento máximo (q_e) se obtuvieron a partir de la recta resultante de graficar t/q_t versus t como se observa en la figura IV.2.3 (Eq. (II.5.6), pag. 48). Los datos de recubrimiento (q_{e2}) obtenidos a partir de este modelo fueron similares a aquellos obtenidos experimentalmente, salvo para el caso del zinc, lo que puede deberse a la amplia dispersión que presenta la adsorción de este metal por *G. torulosus*.

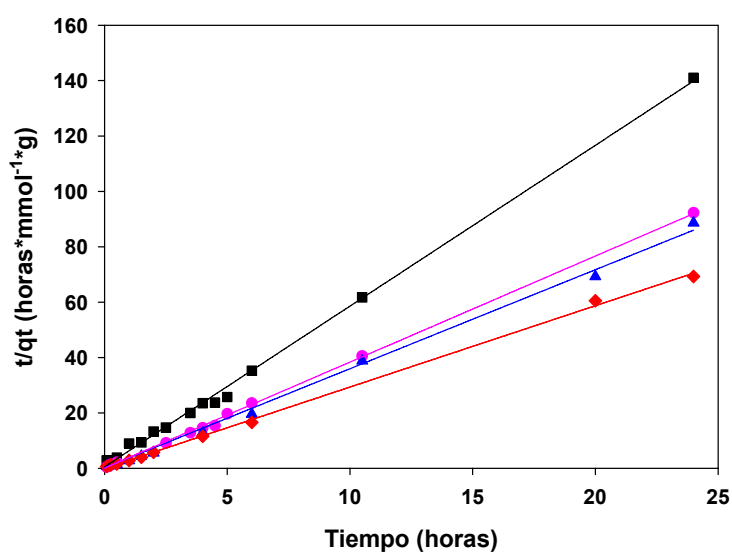


Figura IV.2.3: Modelo de pseudo segundo orden aplicado a la adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *G. torulosus* a pH 5.5 y temperatura ambiente.

Los factores de correlación obtenidos para el modelo cinético de pseudo segundo orden varían entre 0,998 y 0,999 (Tabla IV.2.1) y son mayores que los obtenidos a partir del modelo de pseudo primer orden.

El modelo de pseudo segundo orden ha sido aplicado para la descripción de la adsorción de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) por distintos biosorbentes. Las constantes cinéticas para la adsorción de metales pesados por *G. torulosus* concuerdan con aquellos encontrados por otros autores en la literatura (Ho y McKay, 1999; Ho y Ofomaja, 2006; Miretzky et al., 2010; Solari et al., 1996).

Por último, el modelo de difusión intra partícula se aplicó a los resultados experimentales obtenidos (Eq. (II.5.7) pag. 49). La figura IV.2.4 muestra los gráficos de q_t versus $t^{1/2}$ para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II). Como se puede observar inicialmente (0 a 1 hora) las curvas presentan una pendiente pronunciada lo que puede ser atribuido a una adsorción sobre la superficie donde la difusión intra partícula es el factor limitante, luego se alcanza el *plateau* que representa el equilibrio. La velocidad de difusión intra partícula para cada metal se obtuvo a partir de la pendiente de la porción lineal de la curva correspondiente.

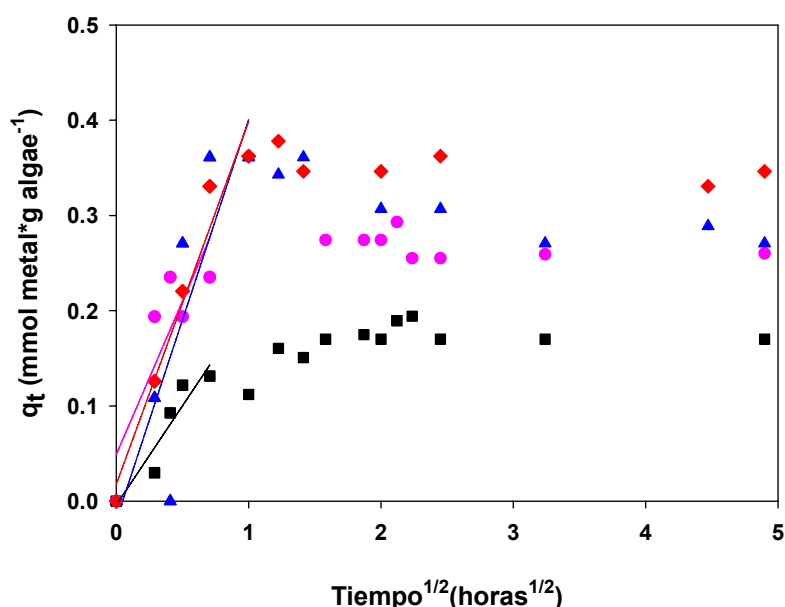


Figura IV.2.4: Modelo de difusión intra partícula aplicado a la adsorción Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *G. torulosus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Los factores de correlación (R^2) presentados en la tabla IV.2.1 fueron de entre 0,732 y 0,958, evidentemente menores que aquellos presentados para los

modelos cinéticos anteriormente estudiados. Las curvas no pasan por el origen, lo que indica que la difusión a través de los poros no fue el único factor limitante. Esta desviación del origen puede ser por diferencias en la velocidad de transferencia de masa en las fases iniciales y finales del proceso de adsorción. Lo que indica algún grado de control por parte de la capa de líquido vecina a la superficie donde se produce la unión y demuestra que la difusión intra partícula no es el único factor limitante en el proceso, las uniones químicas pueden también controlar la velocidad de adsorción, o bien ambos procesos pueden operar en simultaneo.

Los factores de correlación para el modelo cinético de pseudo segundo orden son los mayores obtenidos entre los modelos cinéticos probados (Tabla IV.2.1), lo que sugiere un mecanismo de reacción químico (Ho y McKay, 2003). Esto indicaría que la adsorción de cationes metálicos es un proceso en donde intervienen una mezcla de procesos químicos de adsorción en la capa limitante de la superficie de la partícula algal y la difusión intra partícula.

IV.2.2 - Efecto de la temperatura.

En la figura IV.2.5 se presentan las cinéticas de biosorción de cobre, zinc, cadmio y plomo a 7°C, 25°C y 55°C. Como se puede observar en todos los casos estudiados, a 55°C la biosorción es menor, esto probablemente es debido a una degradación de la pared celular del alga afectando la capacidad de adsorción de la misma (Volesky, 2003). La eficiencia de retención de estos metales disminuye con la temperatura.

En los primeros minutos de contacto entre el alga y la solución de cobre (Fig. IV.2.5 (A)) la mayor adsorción se da a 25°C, temperatura a la cual se llega al equilibrio rápidamente. A 7°C, en cambio, la pendiente de la curva es menos pronunciada, llegando al equilibrio unos minutos más tarde, pero superando la capacidad máxima de adsorción a 25°C y 55°C de este metal. Similar situación se observa con la adsorción de cadmio por parte de *G. torulosus* a distintas temperaturas.

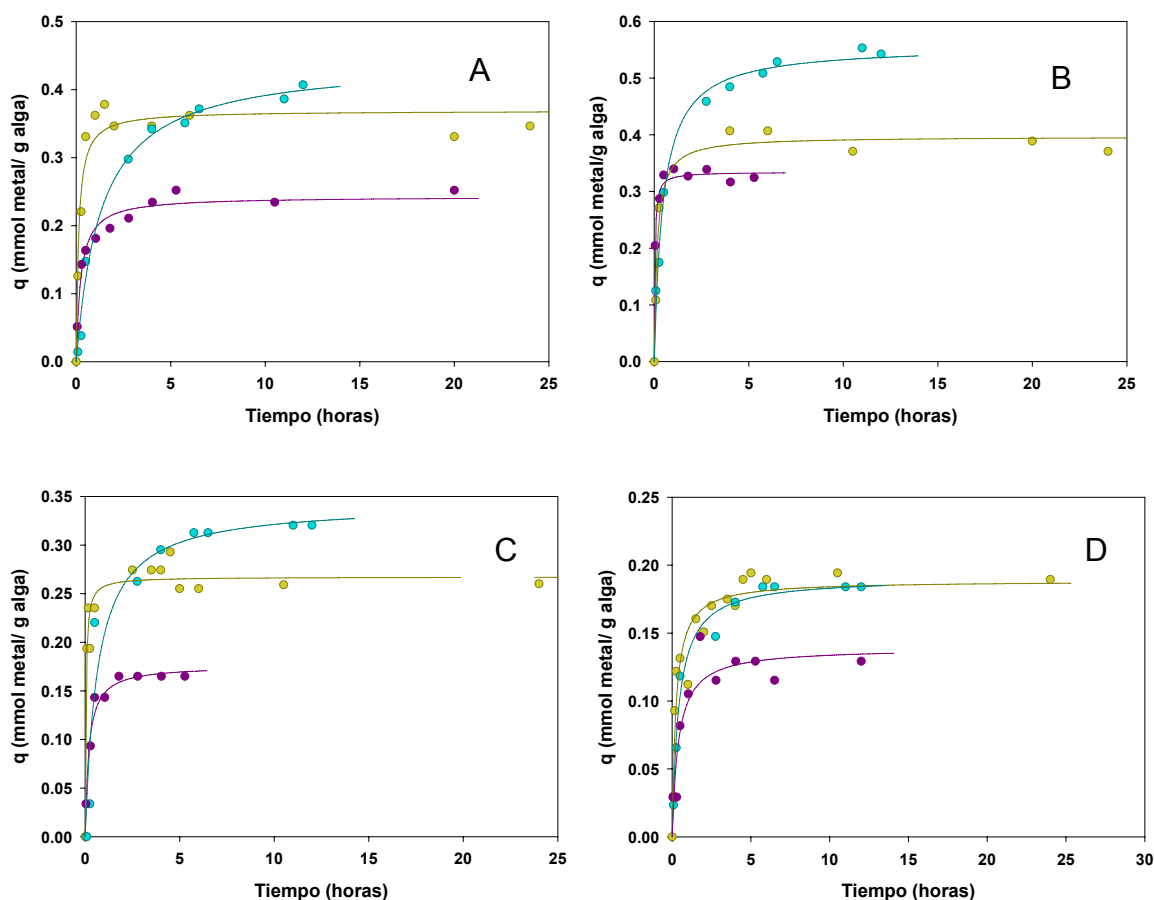


Figura IV.2.5: Cinéticas de adsorción a pH 5.5 y fuerza iónica constante de: (A) cobre, (B) zinc, (C) cadmio y (D) plomo por *Gymnogongrus torulosus* a 7°C (●), 25°C (●) y 55°C (●).

La adsorción de zinc alcanza el equilibrio rápidamente a todas las temperaturas estudiadas, siendo 7°C la temperatura a la cual la adsorción es mayor. En cambio la adsorción de plomo no parece presentar una diferencia significativa en la adsorción a 7°C y 25°C.

La energía de activación (E_a) del proceso se estimó a partir de los valores de las constantes de pseudo segundo orden y la ecuación III.3.2 (pag. 62) (Tabla IV.2.2).

Tabla IV.2.2: Parámetros de E_a obtenidos para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *Gymnogongrus torulosus*.

Metal	E_a (kJ·mol ⁻¹)	Metal	E_a (kJ·mol ⁻¹)
Cu(II)	119.59	Cd(II)	85.45
Zn(II)	116.44	Pb(II)	11.41

El proceso de adsorción es más rápido para el plomo ya que tiene una menor E_a y es más lento para el cobre y zinc con los valores de E_a mayores. Si bien el proceso para cobre y zinc está cinéticamente más impedido, estos metales presentan una mayor retención sobre *G. torulosus* debido, probablemente, a que el biosorbente tiene un mayor número de sitios superficiales específicos para este metal.

IV.2.3 - Isotermas de adsorción en suspensión.

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos para la isoterma de adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por *G. torulosus* y el ajuste de los datos por los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich.

En la figura IV.2.6 se representan las isotermas de adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por *G. torulosus* a temperatura ambiente, fuerza iónica constante y pH 5,5. Los valores de adsorción máxima obtenidos experimentalmente ($q_{\text{max.exp}}$) fueron de 0.75, 0.58, 0.59 y 0.43 para el cobre, zinc, cadmio y plomo, respectivamente.

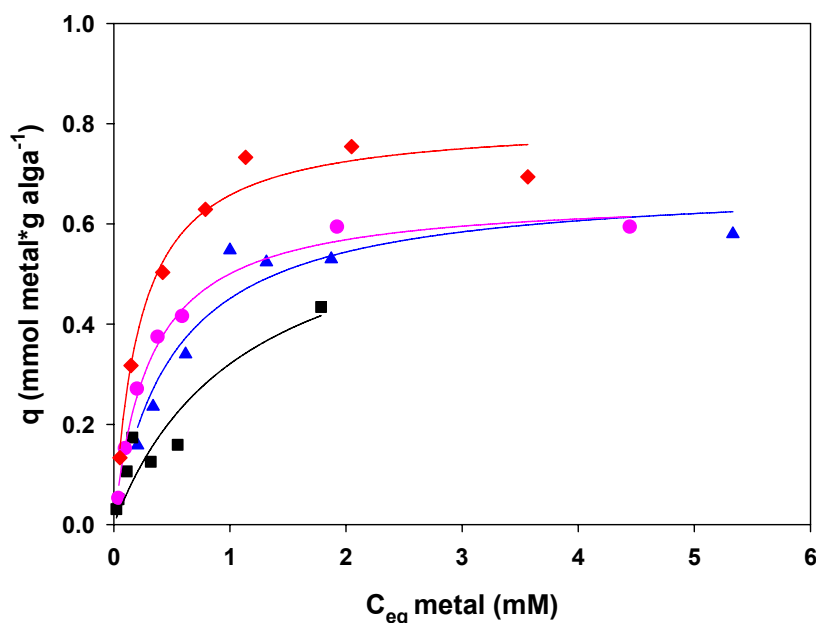


Figura IV.2.6: Isotermas de adsorción Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), a pH 5.5 y temperatura ambiente por *G. torulosus*. Los ajustes se realizaron a partir del modelo de Langmuir.

La isoterma de Langmuir (Eq. (II.3.1) pag. 32) fue aplicada para estimar la capacidad de adsorción de esta alga. En la Tabla IV.2.3 se indican los parámetros

obtenidos a partir de este modelo para la adsorción de estos cuatro metales, junto con los factores de correlación respectivos. La afinidad entre el adsorbente y el sorbato están representados por la constante K_L . El recubrimiento máximo (q_{max}) sigue la secuencia $Cu > Zn \sim Pb \sim Cd$. *G. torulosus* presenta un alto nivel de saturación (q_{max}) para todos los metales estudiados, excepto para el caso del plomo y los valores obtenidos son por lo menos un orden de magnitud mayores en comparación con aquellos citados en la bibliografía (Li et al., 2009) para otros biosorbentes.

Por otro lado, los datos experimentales se ajustaron por el modelo de Freundlich (Eq. (II.3.3) pag. 32), el cual no predice la saturación del adsorbente por el sorbato, sino que supone un recubrimiento infinito, indicando una adsorción en multicapa sobre la superficie del adsorbente. En la tabla IV.2.3 se presentan los valores de K_F , $1/n$ y el coeficiente de correlación (R^2) para los datos experimentales ajustados según Freundlich (Fig. IV.2.7).

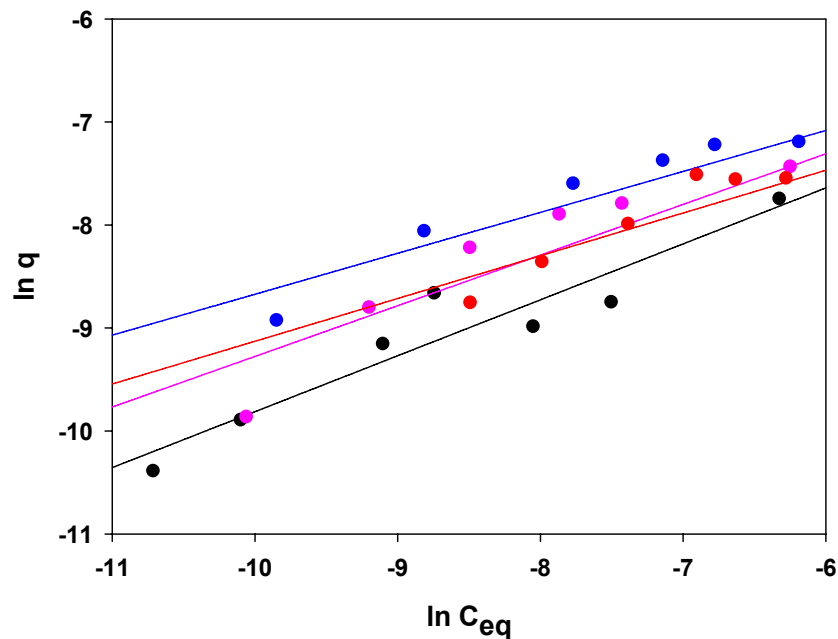


Figura IV.2.7: Análisis de los datos experimentales a partir de la expresión lineal de la isoterma de adsorción de Freundlich para Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *G. torulosus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Los ajustes de regresión lineal obtenidos a partir del modelo de Freundlich fueron menores que 0.903 y que aquellos obtenidos a partir del modelo de Langmuir para todos los metales estudiados (tabla IV.2.3).

En la figura IV.2.8 se presenta el ajuste de los datos experimentales al

modelo de Dubinin-Radushkevich (Eq. (II.3.4), pag. 33). En la tabla IV.2.3 se encuentran las constantes β y q_{\max} calculadas a partir de la pendiente y ordenada al origen de la recta resultante de graficar $\ln q_e$ versus ε^2 , para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *G. torulosus*.

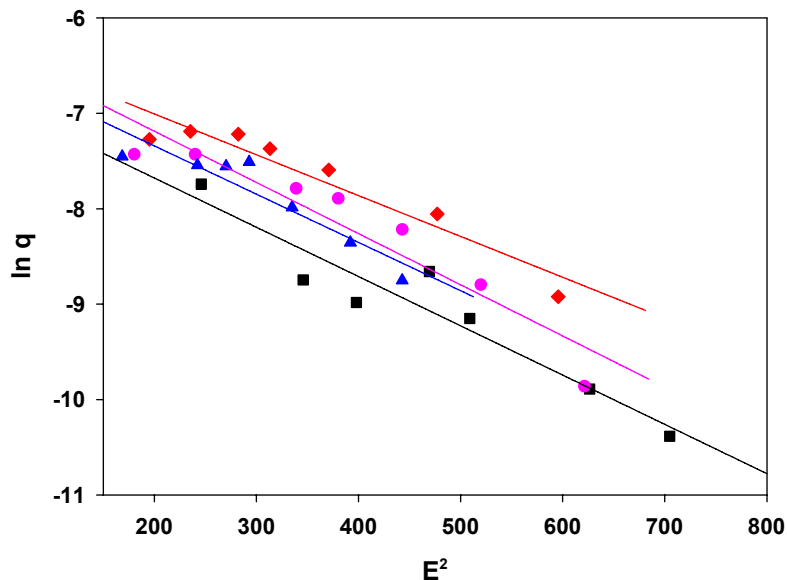


Figura IV.2.8: Isoterma de adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), por *Gymnogongrus torulosus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Los ajustes fueron realizados con el modelo de Dubinin-Radushkevich.

La capacidad de adsorción predicha por el modelo de Dubinin-Radushkevich es más baja que la obtenida experimentalmente, lo que puede atribuirse a las diferentes suposiciones que se toman en consideración en el modelo. Si se comparan los valores de los coeficientes de correlación con aquellos obtenidos para el modelo de Langmuir, se concluye que la adsorción de plomo, cadmio, zinc y cobre por *G. torulosus* presenta un mejor ajuste al modelo de Langmuir que al de Dubinin-Radushkevich.

Por último, los datos experimentales se ajustaron al modelo de Temkin (Fig. IV.2.9) según el cual se pueden obtener las constantes B y K_T de la pendiente y ordenada al origen, respectivamente, de la recta resultante de graficar q_e versus $\ln C_e$ (Eq. (II.3.8), pag. 34). A partir de la constante B se puede calcular b que está relacionada con la entalpía de reacción, y los valores obtenidos para el zinc, cobre, plomo y cadmio fueron de 267, 312, 153 y 175 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Si bien los valores de adsorción máxima obtenidos a partir del modelo de Temkin (Tabla IV.2.3) se asemejan a los datos de $q_{\max,\text{exp}}$, los coeficientes de

correlación obtenidos son menores que aquellos obtenidos a partir del modelo de Langmuir

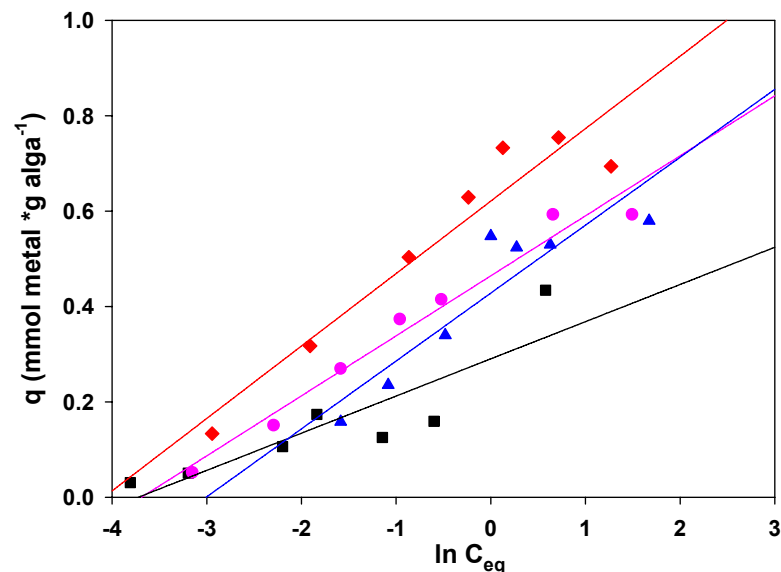


Figura IV.2.9: Isotherma de adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), por *G. torulosus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Los ajustes fueron realizados con el modelo de Temkin.

Dentro de los modelos analizados para la adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo por *G. torulosus*, el que presenta un mejor ajuste es el modelo de Langmuir, de acuerdo a los coeficientes de correlación obtenidos (Tabla IV.2.3), y a la reproducibilidad de los resultados experimentales así como a los valores de energía obtenidos para el proceso de adsorción.

Los resultados experimentales indican que las isotermas de *G. torulosus* siguen la siguiente serie de biosorción: Cu>Zn~Pb~Cd, mientras que la serie obtenida para los valores de K_L (Tabla IV.2.3) es: Cu>Cd>Zn>Pb. Estos resultados demuestran que el cobre es el metal que tiene mayor afinidad por los grupos funcionales presentes en la pared de esta alga.

La eficiencia de remoción de Cd(II), Pb(II), Cu(II) y Zn(II) por *Gymnogongrus torulosus* a pH 5.5 y temperatura ambiente, presenta valores más altos que aquellos reportados en la literatura para otras biomásas. (Jha et al., 2009; Murphy et al., 2009; Sari y Tuzen, 2008).

Tabla IV.2.3: Parámetros obtenidos para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *Gymnogongrus torulosus* a partir de los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin–Radushkevich.

Me	Langmuir			Freundlich		
	$q = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{(1 + K_L * C_e)}$			$q=K_F C_e^{1/n}$		
	q_{maxL} mmol*g ⁻¹	K_L l*mmol ⁻¹	R^2	K_F*10^{-3} l*mmol ⁻¹	1/n	R^2
Zn	0.68±0.06	1.93±0.55	0.908	6.89±4.49	0.41±0.09	0.801
Cu	0.81±0.04	4.40±0.87	0.972	9.12±4.80	0.40±0.07	0.865
Pb	0.68±0.23	0.90±0.57	0.923	12.51±8.70	0.54±0.08	0.903
Cd	0.66±0.02	3.18±0.35	0.990	12.81±9.92	0.49±0.10	0.836
Me	Temkin			Dubinin–Radushkevich		
	$q=B*\ln K_T+B*\ln C_e$			$\ln q = \ln q_{max} - \beta \epsilon_o^2$		
	K_T l*mmol ⁻¹	B mmol*g ⁻¹	R^2	$q_{maxDR}*10^{-3}$ mmol*g ⁻¹	$-\beta*10^{-3}$	R^2
Zn	20± 7	0.142± 0.02	0.833	1.78± 0.46	5.1± 0.9	0.856
Cu	60± 21	0.152± 0.02	0.917	2.13± 0.47	4.3± 0.6	0.914
Pb	41± 16	0.078± 0.01	0.769	1.30± 0.68	5.2± 0.7	0.909
Cd	40.02± 6.33	0.126± 0.01	0.970	2.21± 0.74	5.4± 0.8	0.897

IV.2.4 - Parámetros termodinámicos.

Los valores de energía libre (Eq. (II.3.6), pag. 33) de sorción por molécula de sorbato, requeridas para transferir un mol de iones desde la solución a la superficie de la biomasa, se calcularon posteriormente y todas las magnitudes de energía obtenidas (Tabla IV.2.4) tienen valores de $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que indica que la adsorción de los metales estudiados se realizó a partir de procesos químicos.

La energía libre calculada a partir de las constantes K_T y K_L y a partir de las ecuaciones II.5.1 y II.5.2 (pag. 46) , demuestra que el proceso es espontáneo, al igual que para *U. lactuca*, con energías en el mismo orden de magnitud y similares a las reportadas por otros autores, como ya fue mencionado previamente (Feng et al., 2011; Nagpal et al., 2010; SenthilKumar et al., 2011).

Tabla IV.2.4: Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Pb(II) y Cd(II) por *Gymnogongrus torulosus* a pH=5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Me	Langmuir	Temkin	D-R	Parámetros termodinámicos
	ΔG°_L kJ* mol^{-1}	ΔG°_T kJ* mol^{-1}	E kJ* mol^{-1}	ΔG° kJ* mol^{-1}
Zn	-18.74	-24.56	9.94	-33.59
Cu	-20.78	-27.24	10.81	-32.26
Pb	-16.85	-26.34	9.84	-31.50
Cd	-19.98	-26.26	9.65	-31.23

IV.2.5 - Influencia del pH.

La influencia del pH de la solución en la capacidad de biosorción de *G. torulosus* (Fig. IV.2.10) se estudió a partir de una serie de experimentos en suspensión. Esta biomasa muestra un comportamiento similar para todos los metales estudiados en el rango de pH de trabajo (2 - 5.5). La adsorción de Pb(II) muestra una leve dependencia con el pH, el Zn(II) y el Cu(II) tienen un perfil similar y su dependencia es mayor a medida que varía el pH, mientras que el Cd(II) tiene una moderada dependencia con el pH.

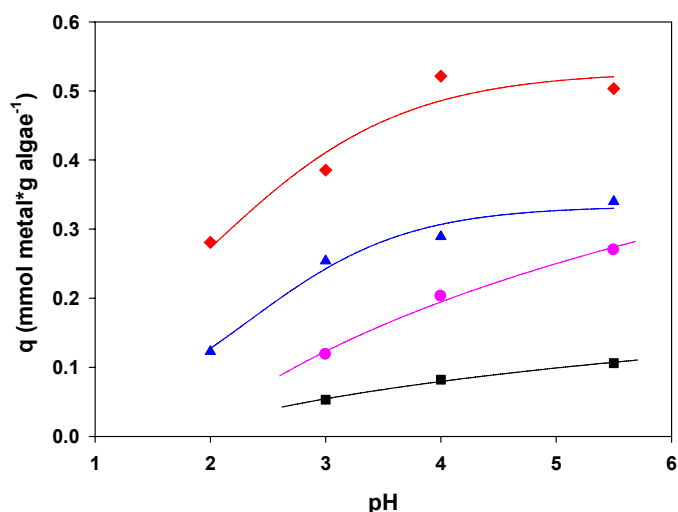


Figura IV.2.10: Influencia del pH en el proceso de adsorción de Zn(II) (▲); Cu(II) (◆); Cd(II) (●) y Pb(II) (■), a pH 5.5 y temperatura ambiente por *G. torulosus*.

El pH a lo largo de la experiencia juega un papel significativo en la

adsorción del metal con un máximo de retención a pH mayor a 5 lo que está relacionado también con la especiación química del metal en solución. En condiciones ácidas, los grupos funcionales de las células de la pared celular se protonan, lo que significa que la mayoría de los sitios de unión están ocupados por protones disminuyendo la capacidad adsorbente de la biomasa. Esto sugiere que los grupos carboxílicos de la pared celular del alga son los sitios más probables de adsorción. Estos grupos funcionales juegan un rol importante en la unión del metal a diferentes condiciones de pH (Davis et al., 2003). Estudios llevados cabo con el alga *Sargassum fluitans* sugieren que se produce una disminución en la adsorción de metales cuando los grupos carboxílicos - COO - se bloquean debido a procesos de esterificación (Fourest et al., 1996). Resultados similares se obtuvieron para los grupos carboxílicos presentes en biomasa de agua dulce como ser *Chlorella pyrenoidosa* y *Cyanidium caldarium* (Gardea-Torresdey et al., 1990). Los grupos hidroxilo están también presentes en todos los polisacáridos pero están menos disponibles a bajos valores de pH, lo que incrementa la contribución de la adsorción de cationes metálicos a pH básico.

IV.2.6 - Caracterización del biomaterial.

El área superficial de *G. torulosus* medida por adsorción de agua fue de $310 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

El análisis de la superficie de *G. torulosus* se realizó mediante microscopías electrónicas de barrido (SEM) del biomaterial. Los resultados (Fig.IV.2.11) revelan la estructura fibrosa superficial de la biomasa algal en donde los metales pesados pueden ser adsorbidos.

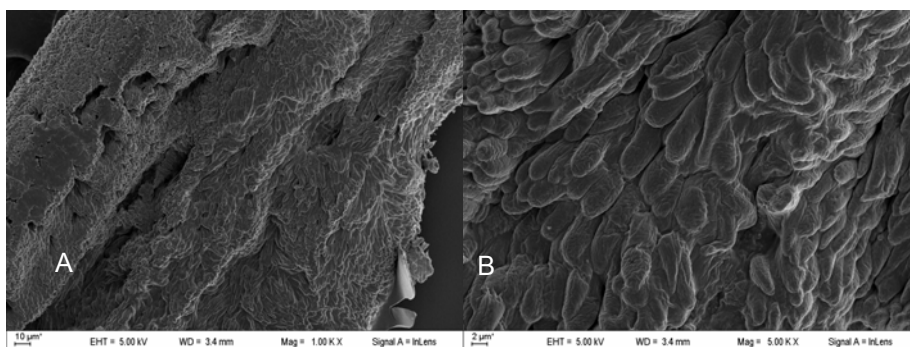


Figura IV.2.11: Imágenes SEM del alga *G. torulosus* a dos magnificaciones distintas (A: 1000X y B: 5000X) y 5 KV.

En la figura IV.2.12 se presentan los resultados de EDS para el alga antes y después de ser utilizada como biosorbente de los distintos metales. En la misma se evidencia la presencia de cada uno de los metales adsorbidos en cada caso.

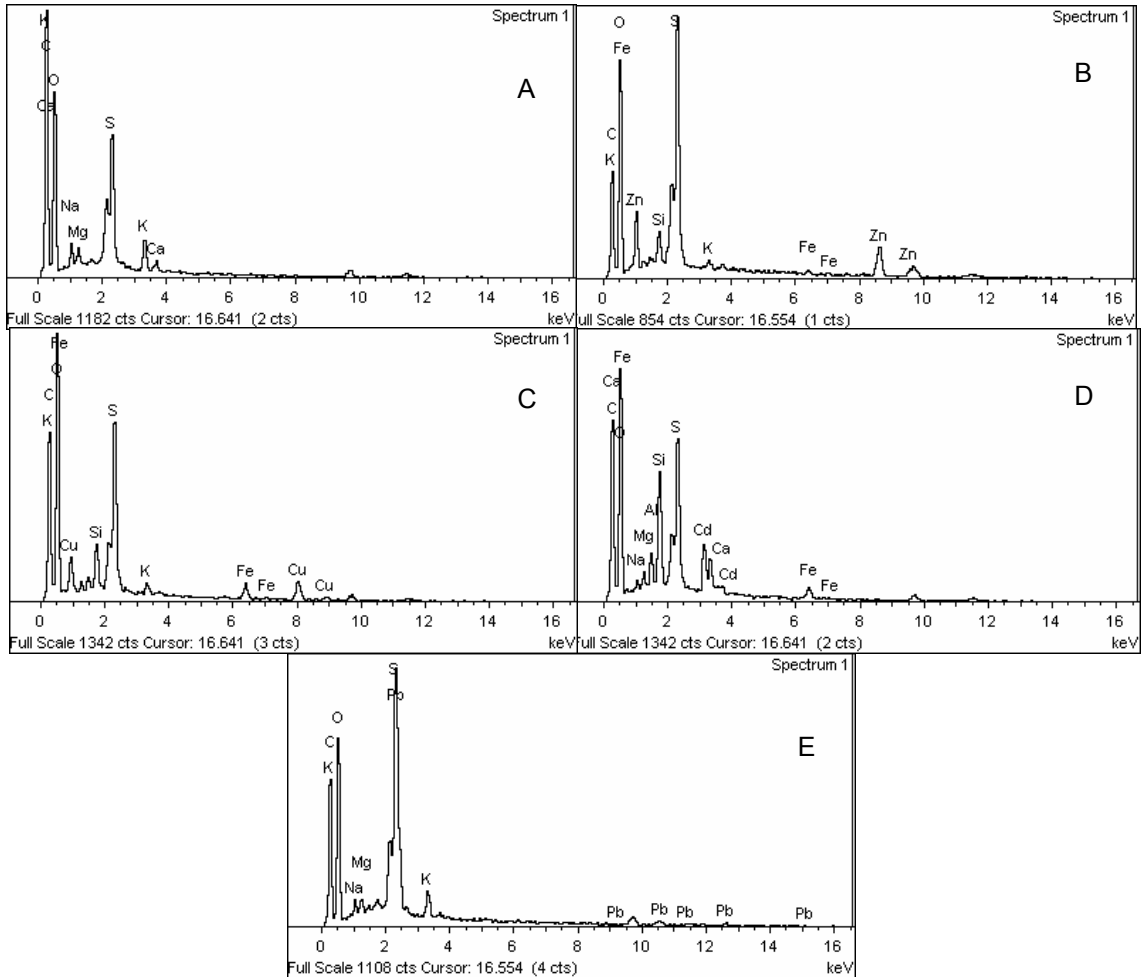


Figura IV.2.12: Imágenes EDS de *G. torulosus*: (A) antes del tratamiento; (B), (C), (D) y (E) después de la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II), respectivamente.

La capacidad de biosorción ha sido atribuida principalmente a las propiedades de la pared celular del adsorbente. Es por esto que las diferencias en la biosorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) pueden ser atribuidas a los polisacáridos presentes en las paredes celulares del alga ya que probablemente estos compuestos orgánicos tienen distintas afinidades por cada uno de los metales, donde la afinidad está relacionada a la capacidad de los grupos funcionales de los polisacáridos de coordinar a cada uno de los metales.

IV.2.7 – Discusión.

Los resultados experimentales demuestran que *G. torulosus* puede ser utilizada como un eficiente adsorbente de metales pesados tales como Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II). El pH influencia de forma significativa la adsorción, siendo los valores de pH cercanos al fisiológico aquellos en donde la biosorción se ve favorecida respecto de aquellos más ácidos. Esto indica que existe una competencia entre los protones y los metales aquí estudiados por los sitios de unión presentes en la pared del alga.

La cinética de adsorción sigue un modelo de pseudo segundo orden y los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de adsorción de Langmuir. Los resultados de EDS confirman la presencia de iones Zn(II), Cu(II), Cd(II) o Pb(II) en la superficie de la biomasa.

La temperatura afecta el proceso de adsorción que a partir de los parámetros termodinámicos pudo demostrarse es espontáneo. Todos los valores de energía obtenidos fueron mayores a 8 kJ mol^{-1} , lo que implica que tanto el Zn(II), Cu(II), Cd(II) como el Pb(II) fueron principalmente químisorbidos sobre el alga. Los resultados sugieren que las diferencias en la adsorción de los metales se deben a las distintas afinidades de los metales por los polisacáridos que componen la pared celular del alga.

Si bien la mayoría de los metales con relevancia ecológica son hidrofílicos por lo que su transporte a través de las membranas biológicas es mediado por proteínas específicas (Worms et al., 2006), los resultados aquí expuestos demuestran que la adsorción en ausencia de actividad fisiológica también se produce y no debe ser subestimada.

A la hora de realizar estudios de distribución de contaminantes y determinar las concentraciones de los mismos presentes en los cuerpos de aguas naturales, es importante evaluar aquella porción retenida en macroalgas como *G. torulosus*. La variación del pH de la solución influye en la retención de los metales pesados, por lo que en el supuesto caso de que se produjera un brusco descenso del pH de un cuerpo de agua natural, por ejemplo por la descarga de algún tipo de contaminante ácido, entonces los metales retenidos en las paredes de estas algas serían liberados al medio quedando biodisponibles y aumentando la concentración de los mismos en solución pudiendo afectar a otras especies. Otra consecuencia importante de la biosorción, es la bioacumulación de los metales

adsorbidos por el alga a lo largo de la cadena trófica.

Capítulo IV.3 - *Avena fatua*

Las ventajas de estudiar esta maleza como posible adsorbente de metales pesados radica en que la misma no es comestible, está presente en forma abundante en pastizales y descampados, no es considerada de importancia ecológica, no tiene ninguna utilidad comercial y su aprovechamiento, cualquiera sea su uso, supone una ventaja sobre otros adsorbentes ya estudiados en la literatura que sí tienen otras utilidades.

IV.3.1 - Cinética de Biosorción.

La importancia de analizar los resultados obtenidos a partir de ecuaciones empíricas para así describir la naturaleza de la interacción entre sorbato y adsorbente ya fue expuesta en capítulos anteriores. Aquí se presenta el análisis de los datos obtenidos para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *A. fatua*.

La figura IV.3.1 muestra la cinética de biosorción de estos metales por *A. fatua*, siendo las concentraciones iniciales de las soluciones para el Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) de 0.81, 0.80, 0.65 y 0.3 mM respectivamente. Como se puede observar todas las curvas son monótonas crecientes y en todos los casos se alcanza el máximo de adsorción en un plazo menor a las cinco horas de contacto, luego del cual la tasa de adsorción disminuye hasta alcanzar el equilibrio. El perfil de adsorción a lo largo del tiempo para todos los metales está representado por líneas continuas que alcanzan el plateau correspondiente al equilibrio, lo que sugiere que el recubrimiento sobre la superficie de *A. fatua* posiblemente sea de monocapa. La adsorción de los metales fue calculada utilizando la ecuación III.3.1 (pag. 60) y los valores de recubrimiento máximos experimentales (q_e) fueron 0.063, 0.070, 0.100 y 0.111 mmol*gr⁻¹ para el cobre, zinc, cadmio y plomo, respectivamente.

Se aplicaron los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intra partícula a los resultados experimentales. Los parámetros obtenidos para cada uno de estos modelos se expresan en la tabla IV.3.1.

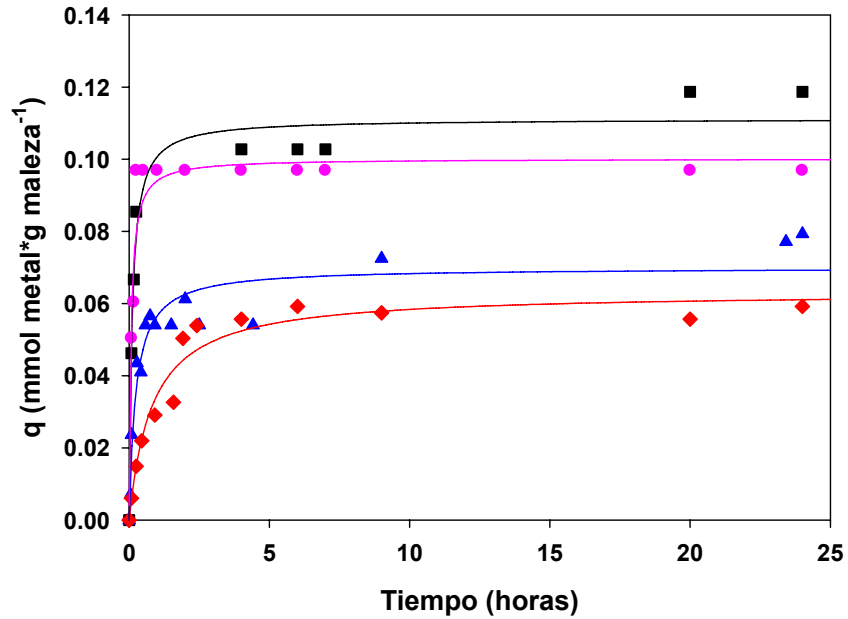


Figura IV.3.1: Cinética de adsorción de Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *Avena fatua* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Tabla IV.3.1: Parámetros cinéticos obtenidos para la adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por *A. fatua* a temperatura ambiente, fuerza iónica constante y pH 5.5 cuando se aplicaron los modelos de difusión Intra-partícula, pseudo primer orden y pseudo segundo orden. q_e : concentración de recubrimiento máximo, k_1 : constante de pseudo primer orden, k_2 : constante de pseudo segundo orden, k_{id} : constante de difusión intra partícula.

Metal		Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Pseudo-primer orden	q_{e1} (mmol*g ⁻¹)	0.070± 0.005	0.063± 0.005	0.110± 0.005	0.100± 0.057
	k_1 (horas ⁻¹)	1.58± 0.18	0.75± 0.04	4.56± 0.35	11± 4
	R^2	0.928	0.957	0.988	0.799
Pseudo-segundo orden	q_{e2} (mmol*g ⁻¹)	0.080±0.002	0.063±0.001	0.120±0.002	0.1000±0.0007
	k_2 (g*horas ⁻¹ * mmol ⁻¹)	20± 4	16± 3	18± 4	48± 13
	R^2	0.993	0.994	0.998	0.999
Difusión Intra-partícula	k_{id} (mmol*horas ⁻¹ *g ⁻¹)	0.063± 0.007	0.034± 0.003	0.169± 0.006	0.180± 0.027
	R^2	0.926	0.942	0.997	0.954

Las constantes cinéticas (k_1) obtenidas para el modelo de pseudo primer orden (Eq. (II.5.4), pag 48) de la tabla IV.3.1 fueron calculados a partir del gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , donde q_e es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio por la malezas y q_t es la cantidad de metal adsorbido a cada tiempo t . Los coeficientes de correlación obtenidos fueron mayores a 0.9, salvo para el caso del Cd(II) que tuvo un valor menor. Todos los valores experimentales de q_e correlacionaron con aquellos calculados a partir de este modelo (q_{e1}). Si bien estos resultados, salvo para el caso del Cd(II) presentan una buena correlación lineal, para llegar a una conclusión definitiva, primero hay que evaluar como ajustan los otros modelos a los datos experimentales.

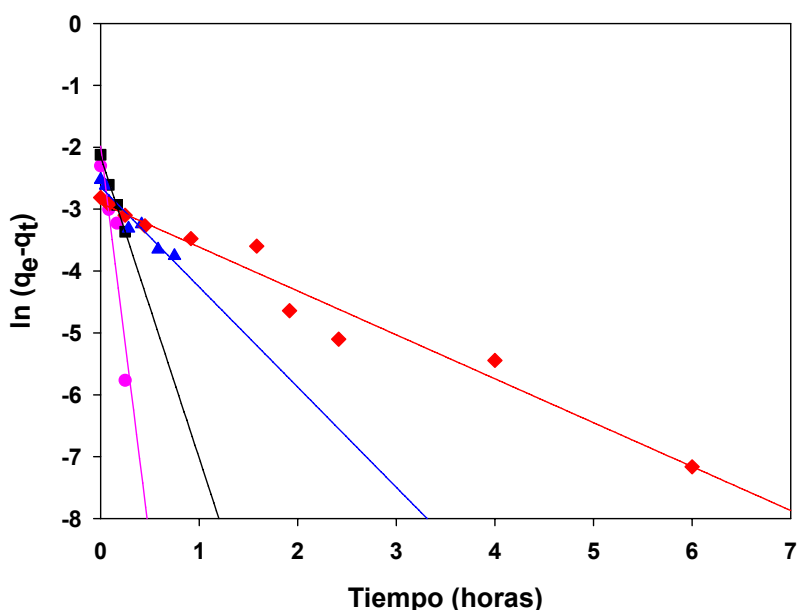


Figura IV.3.2: Modelo cinético de pseudo primer orden aplicado a la adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *A. fatua* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

El modelo de pseudo segundo orden (Eq. (II.5.6), pag. 48) se aplicó a la adsorción de metales pesados por *A. fatua*. La constante de pseudo segundo orden (k_2) y la concentración se calcularon a partir del gráfico de t/q_t versus t como se observa en la figura IV.3.3.

Los factores de correlación obtenidos para el modelo cinético de pseudo segundo orden varían entre 0,973 y 0.999 (Tabla IV.3.1). Los valores calculados de q_{e2} para este modelo concuerdan con los valores experimentales (q_{exp}) de la figura IV.3.1.

En todos los casos los coeficientes de regresión lineal obtenidos a partir del

ajuste de los datos por el modelo de pseudo segundo orden son mayores que los correspondientes al modelo de pseudo primer orden.

El modelo de pseudo segundo orden ha sido aplicado para la descripción de la adsorción de Cd(II), Cu(II), Zn(II) y Pb(II) por distintos biosorbentes (Guo et al., 2008; Homagai et al., 2010; Rao et al., 2009). Los parámetros obtenidos de constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden por *A. fatua* son mayores para la adsorción de Zn(II) y menores para el Cu(II), Cd(II) y Pb(II) que aquellos encontrados en la literatura para otros biosorbentes (Guo et al., 2008; Homagai et al., 2010; Rao y Khan, 2009).

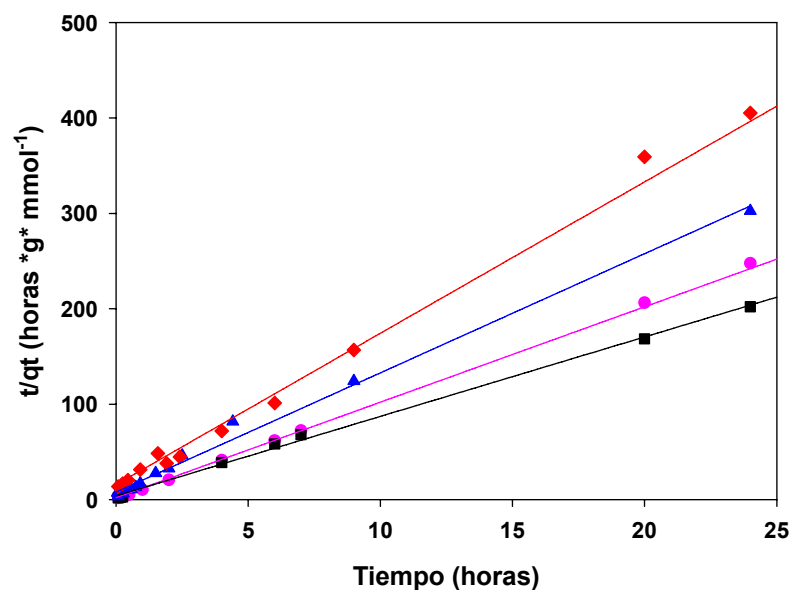


Figura IV.3.3: Modelo de pseudo segundo orden aplicado a la adsorción Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *A. fatua* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Por último, el modelo de difusión intra partícula (Eq (II.5.7), pag. 49) se aplicó a los resultados experimentales obtenidos. La figura IV.3.4 muestra los gráficos de q versus $t^{1/2}$ para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II). Como se puede observar inicialmente (0 a 1.5 horas) las curvas presentan una pendiente pronunciada, esto puede ser atribuido a una adsorción sobre la superficie donde la difusión intra partícula es el factor limitante, luego se alcanza el plateau que representa el equilibrio. La velocidad de difusión intra partícula para cada metal se obtuvo a partir de la pendiente de la porción lineal de la curva correspondiente. Los factores de correlación (R^2) obtenidos (Tabla IV.3.1) fueron de entre 0,926 y 0,997. Las curvas pasan por el origen, lo que indicaría que la difusión a través de los poros es el factor limitante. Sin embargo los valores de regresión lineal son

menores que los obtenidos para el modelo de pseudo segundo orden por lo que los datos experimentales presentan un mejor ajuste a este modelo. Todo sugiere la existencia de un mecanismo de reacción controlado químicamente (Ho y McKay, 2003), aunque no se puede descartar que haya algún grado de contribución por difusión intra partícula.

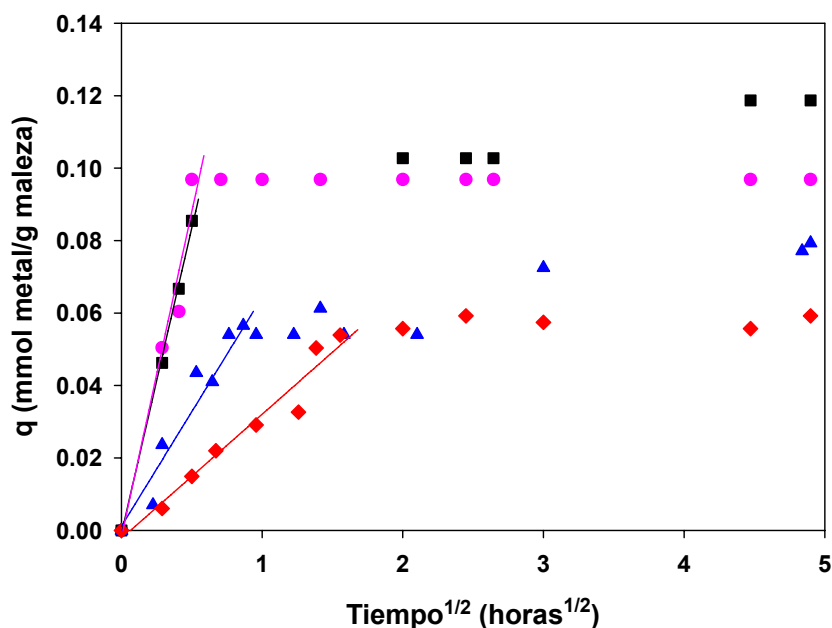


Figura IV.3.4: Modelo de difusión intra partícula aplicado a la adsorción Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente por *A. fatua*.

IV.3.2 - Isotermas de adsorción en suspensión.

La calidad de una biomasa en términos de cuánto es capaz de adsorber, se basa, como ya hemos visto, en el balance de materiales del sistema de adsorción, en donde el sorbato que desaparece de la solución debe estar en el adsorbente, a partir de lo cual se calcularon los valores de $q_{\text{max.exp}}$ para la adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo por *A. fatua*, los cuales fueron de 0.27, 0.25, 0.73 y 0.84 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Se aplicaron los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich a los datos experimentales.

En la figura IV.3.5 se presenta la isoterma de adsorción de Langmuir (Eq. (II.3.1), pag. 32), de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *A. fatua* a temperatura ambiente, fuerza iónica constante y pH 5.5. El metal más adsorbido en todo el rango de concentraciones es el plomo, seguido por el cadmio. *A. fatua* no

presenta diferencias significativas en la capacidad de adsorción de zinc y cobre.

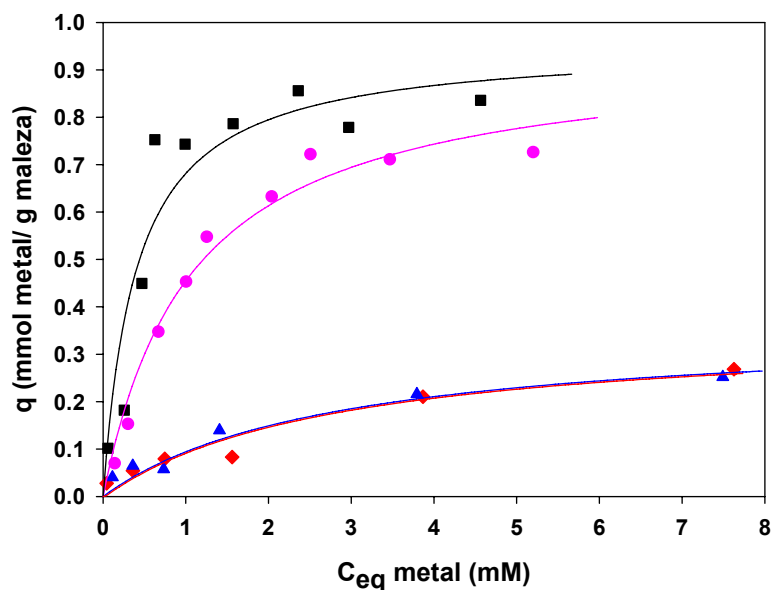


Figura IV.3.5: Isoterma de adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), por *Avena fatua* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Las líneas sólidas fueron calculadas con el modelo de Langmuir.

En la Tabla IV.3.2 se indican los parámetros obtenidos a partir del modelo de Langmuir para la adsorción de los cuatro metales, junto con los factores de correlación respectivos. La afinidad entre el adsorbente y el sorbato está representada por la constante K_L y como ya mencionamos, en general los buenos adsorbentes tienen altos valores de q_{maxL} y K_L , en este caso el plomo es el que presenta mayor afinidad por el sorbato. *A. fatua* presenta un alto nivel de saturación (q_{maxL}) para el plomo y el cadmio y niveles medios para el zinc y cobre. El recubrimiento máximo q_{maxL} , sigue la secuencia $Pb > Cd > Cu \sim Zn$, lo que guarda relación con los $q_{max.exp}$ obtenidos. Las capacidades de adsorción máximas son mayores en comparación con aquellas citadas en la bibliografía para otros biosorbentes (Akhtar et al., 2009; Guo et al., 2008); menores que las obtenidas para la adsorción de Cu(II) y Zn(II) por *G. torulosus* y Cu(II) y Pb(II) por *U. lactuca*.

En la figura IV.3.6 se presenta el ajuste de los datos experimentales obtenidos por el modelo de isoterma de Freundlich (Eq. (II.3.3), pag. 32). En la tabla IV.3.2 se presentan los valores de K_F , $1/n$ (intensidad de adsorción) y el coeficiente de correlación (R^2) para la isoterma de Freundlich.

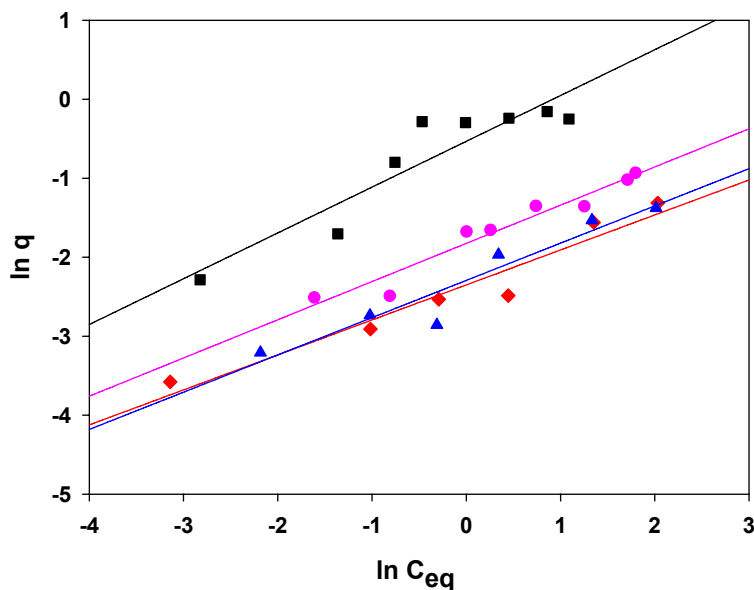


Figura IV.3.6: Análisis de los datos experimentales a partir de la expresión lineal de la isoterma de adsorción de Freundlich para Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *A. fatua* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

La intensidad de adsorción ($1/n$) obtenida para cada uno de los metales se encuentra entre 0 y 1 por lo que dicho modelo podría ser utilizado para la interpretación de los datos, sin embargo los coeficientes de correlación son menores que aquellos obtenidos a partir del modelo de Langmuir.

También en este caso los resultados se ajustaron por el modelo de Dubinin-Radushkevich (Eq. (II.3.4), pag. 33)). En la tabla IV.3.2 se detallan las constantes β y q_{\max} calculadas a partir del gráfico de $\ln q_e$ versus ε^2 , para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *A. fatua* (Fig. IV.3.7).

La capacidad de adsorción predicha por el modelo de Dubinin-Radushkevich fue mucho menor que la obtenida experimentalmente ($q_{\max\text{exp}}$) o que la calculada usando el modelo de Langmuir ($q_{\max\text{L}}$). Si se comparan los valores de los coeficientes de correlación obtenidos y la reproducibilidad de los resultados experimentales, se concluye que el modelo de Langmuir es el que mejor representa la adsorción de zinc, cobre, cadmio y plomo por *A. fatua*.

Por último, se interpretaron los datos experimentales utilizando el modelo de Temkin (Eq. (II.3.8), pag. 34) y se obtuvieron las constantes B , relacionada con el calor de adsorción, y K_T a partir del gráfico de q_e versus $\ln C_e$ (Fig. IV.3.8). Los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla IV.3.2. El parámetro b , relacionado a la entalpía de reacción se calculó a partir de la ecuación II.3.8 (pag.

34) obteniéndose valores de 689, 866, 106 y 61 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para zinc, cobre, plomo y cadmio, respectivamente.

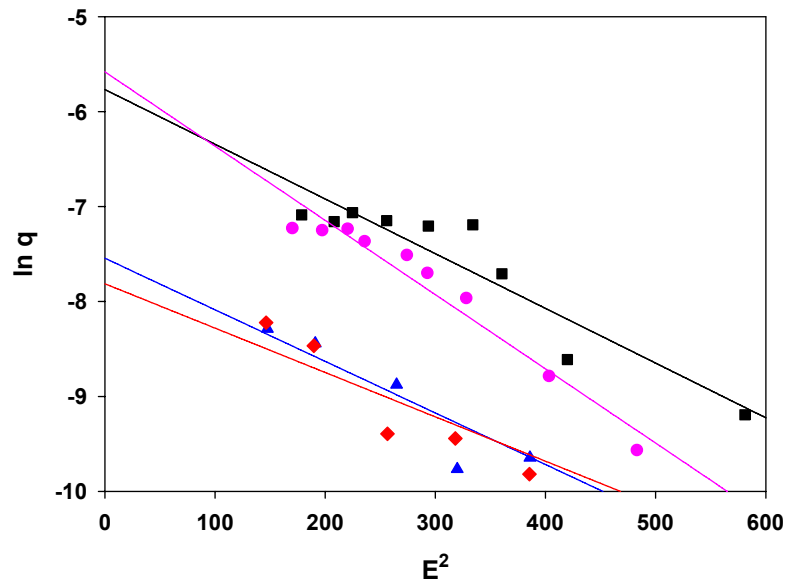


Figura IV.3.7: Isoterma de adsorción de Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *Avena fatua* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Los ajustes fueron realizados con el modelo de Dubinin-Radushkevich.

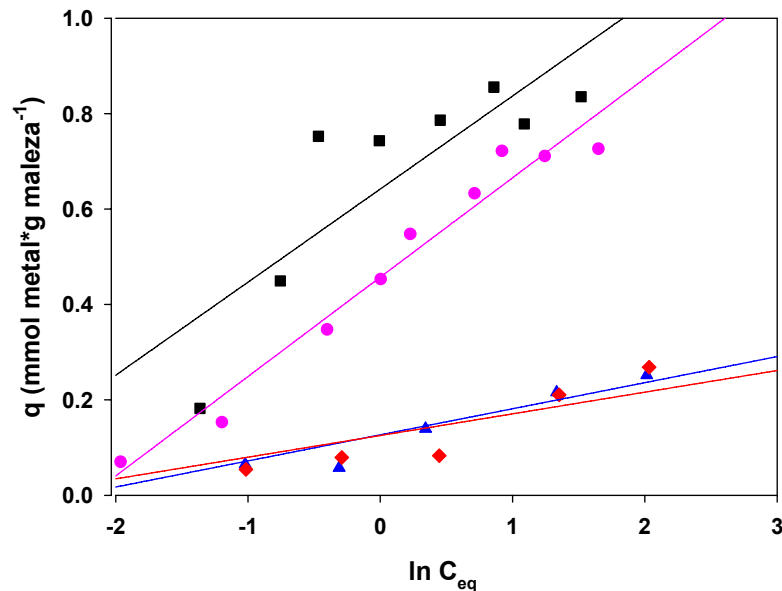


Figura IV.3.8: Isoterma de adsorción de Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *Avena fatua* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Las líneas sólidas fueron calculadas utilizando el modelo de Temkin.

Si bien los valores de q_{max} calculados a partir de este modelo se aproximan

a aquellos obtenidos experimentalmente, los coeficientes de correlación para el zinc, cobre y plomo son los menores obtenidos comparados con los otros modelos, no así para el caso del coeficiente de correlación obtenido para el cadmio, que si bien es mayor a 0.9 no supera al obtenido por el modelo de Langmuir.

Tabla IV.3.2: Parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *Avena fatua* utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich.

Me	Langmuir			Freundlich		
	$q = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{(1 + K_L * C_e)}$			$q = K_F C_e^{1/n}$		
	q_{maxL} mmol*g ⁻¹	K_L l*mmol ⁻¹	R^2	K_F l*mmol ⁻¹	1/n	R^2
Zn	0.36±0.04	0.36±0.04	0.958	0.10±0.009	0.47±0.07	0.918
Cu	0.36±0.09	0.36±0.06	0.950	0.09±0.008	0.44±0.06	0.941
Pb	1.02±0.14	2.50±0.95	0.882	0.59±0.009	0.58±0.10	0.857
Cd	0.94±0.06	0.93±0.07	0.967	0.16±0.01	0.48±0.05	0.945
Me	Temkin			Dubinin–Radushkevich		
	$q = B * \ln K_T + B * \ln C_e$			$\ln q = \ln q_{max} - \beta \epsilon_0^2$		
	B mmol*g ⁻¹	K_T l*mmol ⁻¹	R^2	$q_{maxDR} * 10^{-4}$ mmol*g ⁻¹	$-\beta * 10^{-3}$ mol ² *joule ⁻²	R^2
Zn	0.055±0.009	10.15±1.62	0.889	5.29±1.6	5.40±0.90	0.895
Cu	0.045±0.012	16±5	0.766	4.04±1.17	4.76±0.80	0.943
Pb	0.195±0.033	27±9	0.833	31±9	5.76±0.90	0.865
Cd	0.208±0.015	8.9±0.7	0.964	38±8	7.82±0.70	0.948

Los resultados experimentales demuestran que las isothermas de *A. fatua* siguen la siguiente serie de biosorción: Pb > Cd > Zn ~ Cu, la misma serie se obtuvo para los valores de K_L (Tabla IV.3.2). La afinidad del cobre y zinc por los grupos funcionales de la pared de la maleza es la misma, resultando también en un recubrimiento máximo igual para ambos metales. Cuando se comparan las constantes de afinidad del plomo y el cadmio, se observa que la afinidad del

primero es mayor que la del segundo, y los recubrimientos máximos son casi similares. Esto indica que el plomo y el cadmio se adsorben en el mismo tipo de sitios en la pared de la maleza y que energéticamente el proceso de adsorción de plomo está más favorecido que el de cadmio. Si además se comparan estos resultados con los de la adsorción de zinc y cobre, se puede estimar que la cantidad de sitios disponibles para la adsorción de estos últimos es aproximadamente la tercera parte que aquellos disponibles para la adsorción de plomo y cadmio.

IV.3.3 – Parámetros termodinámicos.

Los valores de la variación de energía libre (ΔG° , ΔG°_L , ΔG°_T) se calcularon para la adsorción de cada uno de los metales a partir de la ecuación II.5.1 y II.5.2 (pag. 46) y de las constantes de equilibrio K_L y K_T (Tabla IV.3.3). Además, en la tabla se incluye el valor de energía, E, de sorción por mol de sorbato, calculada a partir del modelo de Dubinin-Radushkevich (Eq. (II.3.6), pag. 33). Todos los valores de energía obtenidos son mayores a 8 kJ mol^{-1} , indicando, una vez más, que la adsorción de los metales se realizó a partir de procesos químicos.

Tabla IV.3.3: Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Pb(II) y Cd(II) por *Avena fatua* a pH=5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Me	Langmuir	Temkin	Dubinin– Radushkevich	Parámetros termodinámicos
	ΔG°_L kJ* mol^{-1}	ΔG°_T kJ* mol^{-1}	E kJ* mol^{-1}	ΔG° kJ* mol^{-1}
Zn	-14.58	-22.86	9.62	-22.97
Cu	-14.58	-23.95	10.24	-23.09
Pb	-19.38	-25.26	9.32	-27.17
Cd	-16.93	-22.55	8.00	-26.50

Los valores negativos de energía libre calculados a partir de los distintos modelos muestran la naturaleza espontánea del proceso como en los casos de adsorción por *U. lactuca* y *G. torulosus* y son similares a las reportadas por otros autores (Feng et al., 2011; Khan y Singh, 2010; SenthilKumar et al., 2011).

IV.3.4 - Influencia del pH.

En la figura IV.3.9 se representa la dependencia de la adsorción de plomo, cadmio, zinc y cobre con el pH. En todos los casos a medida que aumenta el pH aumenta la cantidad de metal adsorbido en todo el rango de concentraciones estudiado. Si bien los efluentes industriales pueden presentar un amplio rango de pH, en la naturaleza la acidez de los cuerpos de agua es regulada por los minerales que conforman la cuenca, por la disolución de gases ácidos provenientes de la atmosfera y por la presencia de algunas especies disueltas que tienen carácter ácido-base lo que favorecería la adsorción de estos metales por parte de la maleza cuando ésta se encuentra en ambientes naturales. Por otra parte el pH máximo para la adsorción es dependiente de los procesos de precipitación de los oxo-hidróxidos de los metales y de las sales insolubles de los mismos que están directamente relacionados con la solubilidad y el producto de solubilidad de las reacciones correspondientes.

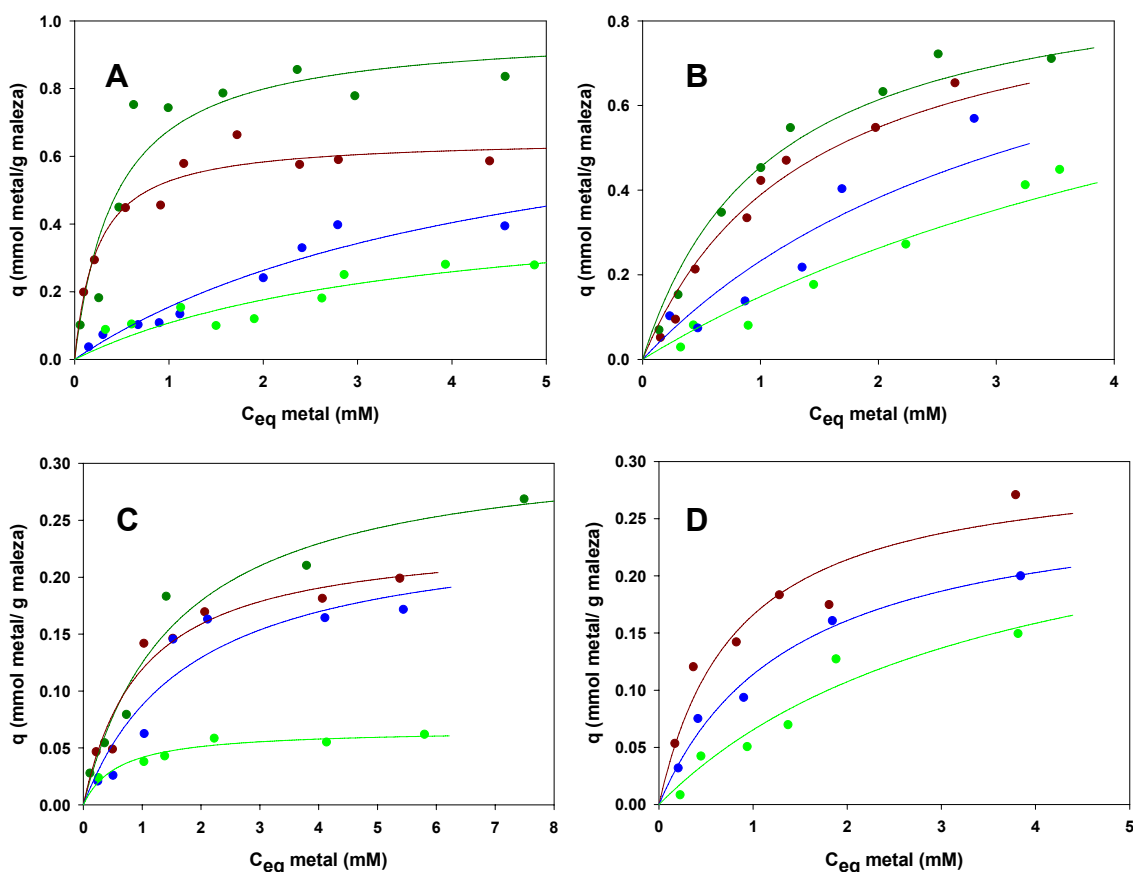


Figura IV.3.9: Isotherma de adsorción de: (A) plomo, (B) cadmio, (C) zinc y (D) cobre por *Avena fatua* a pH 2 (♦), 3 (♦), 4 (♦) y 5.5 (♦), temperatura ambiente y fuerza iónica constante.

IV.3.5 - Efectos de los metales sobre el crecimiento de *A. fatua*.

La presencia de metales pesados en la naturaleza genera trastornos tanto para el medio ambiente como para la salud. Las plantas son susceptibles a la presencia de los distintos contaminantes como los metales pesados que, cuando se encuentran en exceso, producen cambios en el metabolismo de las mismas afectando la respiración, la fotosíntesis, la apertura de los estomas y el crecimiento (Malandrino et al., 2011).

En este apartado se evaluaron los efectos de cobre, zinc, cadmio y plomo sobre el crecimiento de *A. fatua*. En la figura IV.3.10 se presentan los gráficos de tasa de crecimiento en función del metal presente y de la concentración del mismo en solución a pH de agua de riego de 5.5.

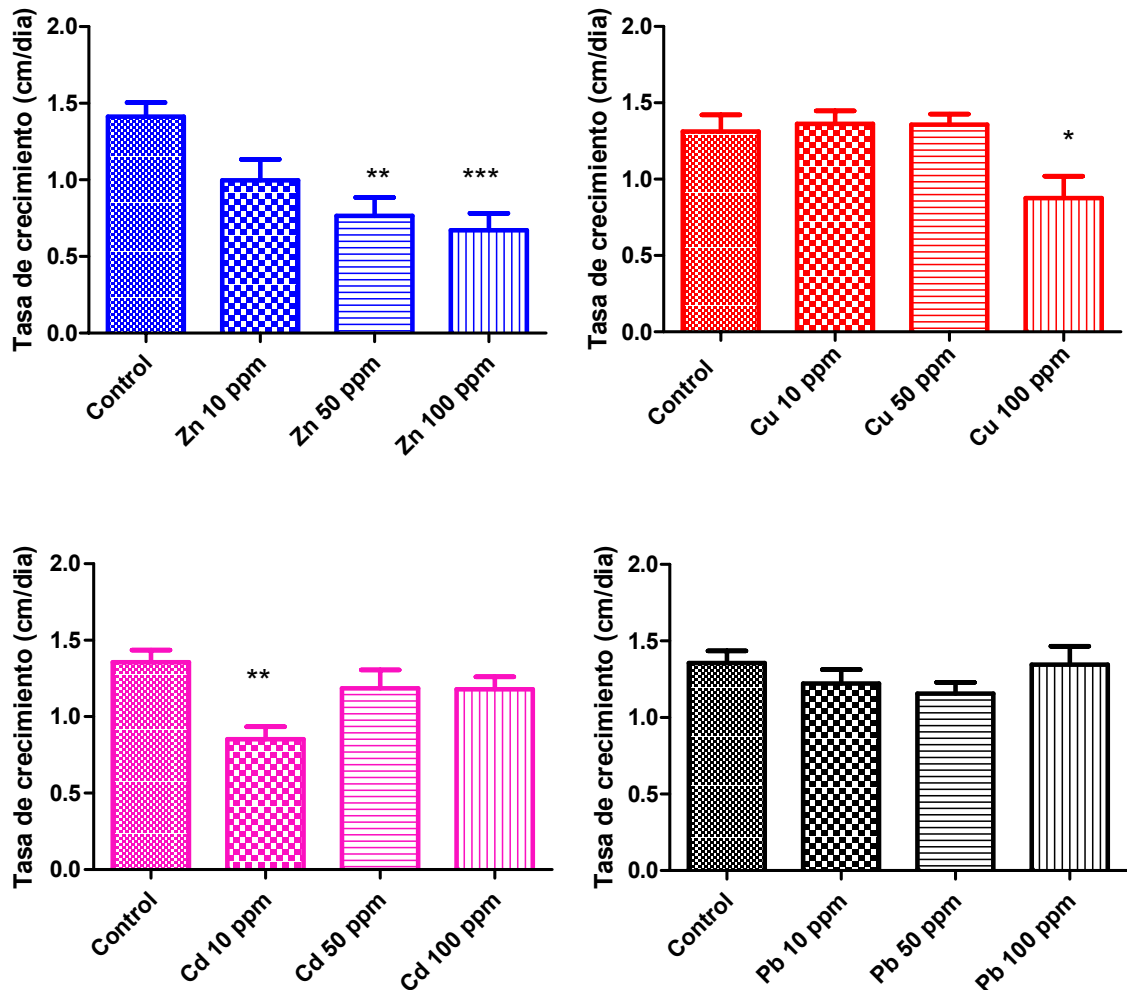


Figura IV.3.10: Perfil de crecimiento de *A. fatua* regada con agua: (control) y soluciones Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) de 10, 50 y 100 ppm de concentración. $p < 0.05$ vs. control: *, $p < 0.01$ vs control: **, $p < 0.001$ vs control: ***

Los datos de crecimiento de la maleza expuesta a distintas concentraciones de los metales fueron evaluados estadísticamente, todos los grupos de datos pasaron el test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y el de homocedacea de Bartlett, por lo que se realizó el análisis de los mismos por el test de ANOVA de un factor.

Las malezas regadas con 10 ppm de Zn(II) no presentaron diferencias significativas respecto del crecimiento de las malezas control; en cambio aquellas regadas con 50 ppm ($p < 0.01$) y 100 ppm ($p < 0.001$) presentaron diferencias significativas en la tasa de crecimiento respecto del control.

La tasa de crecimiento diaria de las malezas regadas con 10 ppm y 50 ppm de Cu(II) no presentaron diferencias significativas respecto del control, en cambio aquellas regadas con 100 ppm presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$).

De acuerdo a los datos aquí expuestos se deduce que la presencia del zinc afecta el crecimiento de la maleza y el efecto es mayor al aumentar la concentración del metal (Fig. IV.3.10.A). Si bien el cobre también modifica el crecimiento de *A. fatua* este efecto sólo se observa cuando la maleza es regada con altas concentraciones del metal. Las malezas regadas con 100 ppm de zinc o cobre presentan diferencias significativas en el crecimiento respecto del control pero esta diferencia es más marcada para el caso de las malezas regadas con zinc.

Para el caso del cadmio el crecimiento de las malezas sólo se vio afectado significativamente ($p < 0.01$) respecto del control cuando fueron regadas con concentraciones de 10 ppm del metal (Fig. IV.3.10.C). A pesar que a medida que aumenta la concentración de regado aumenta la concentración de metal presente en las malezas y en los suelos (Tabla IV.3.4), el crecimiento de *A. fatua* sólo se ve afectado a bajas concentraciones del metal.

Por último, distintas concentraciones de plomo parecen no afectar el crecimiento de *A. fatua*.

Las concentraciones finales de cadmio y plomo presentes en suelo son similares a las presentes en ambientes naturales contaminados por estos metales (Camilión et al., 2003; Ronco et al., 2001). La concentración de Pb(II) y Cd(II) en plantas y suelos aumenta a medida que aumenta la concentración en el agua de riego (Fig. IV.3.11 A y B). La cantidad de plomo y cadmio retenido por *A. fatua* fue mucho mayor que la retención que presentaron otros tipos de biomásas según lo

expuesto en la literatura (Greger et al., 2007; Li et al., in press; Malandrino et al., 2011; Paris et al., 2005).

Tabla IV.3.4: Concentraciones de Cd(II) y Pb(II) en malezas y suelos, para macetas regadas con agua Milli-Q (control), y con soluciones de 10 ppm, 50 ppm y 100 ppm de Cd(II) o Pb(II).

Tratamiento en mg·l⁻¹ (en mM)	Cd en planta (mmol·Kg⁻¹)	Pb en planta (mmol·Kg⁻¹)	Cd en suelo (mmol·Kg⁻¹)	Pb en suelo (mmol·Kg⁻¹)
Control	0.018	0.357	0.009	0.024
Cd 10 (Cd 0.09)	0.338	---	0.049	---
Cd 50 (Cd 0.45)	1.830	---	0.658	---
Cd 100 (Cd 0.9)	3.428	---	0.845	---
Pb 10 (Pb 0.05)	---	1.440	---	0.048
Pb 50 (Pb 0.24)	---	1.686	---	0.121
Pb 100 (Pb 0.48)	---	2.467	---	0.289

Los resultados obtenidos demuestran que la absorción de cadmio por *A. fatua* fue menor que la de plomo (Tabla IV.3.4), lo que puede deberse a que la asimilación de los metales pesados por las plantas desde los suelos depende de si estos están presentes en una especie química que pueda ser absorbida por las plantas. Los metales pueden ser fuertemente retenidos por las partículas del suelo, dependiendo de los minerales presentes en el mismo, el pH, el potencial redox, la temperatura y la humedad, lo que hace que sea más difícil su translocación hacia las plantas (Malandrino et al., 2011).

Las plantas acumulan metales pesados presentes en los suelos a través de distintos mecanismos: adsorción, intercambio iónico, reacciones redox y precipitación-disolución.

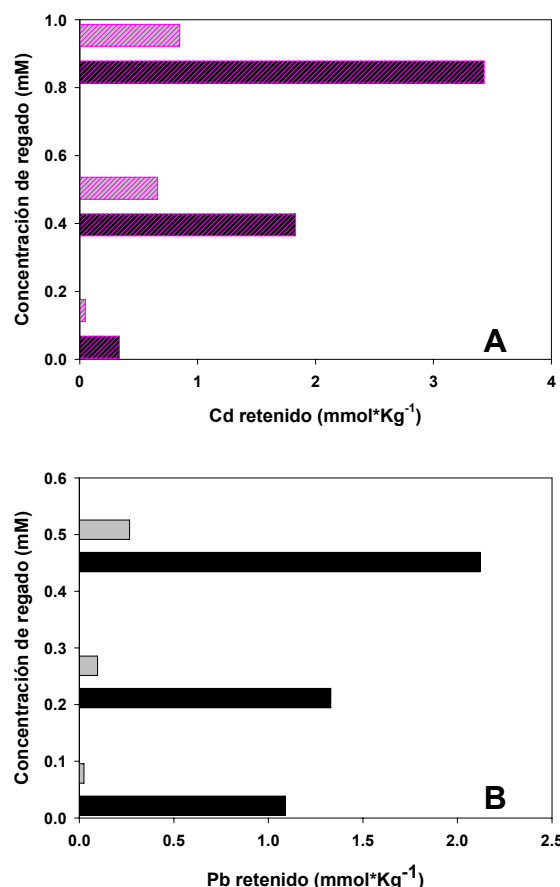


Figura IV.3.11: Retención de (A): Cd en suelo (□) y planta (■), y de (B) Pb en suelo (■) y planta (■). Los valores representados corresponden a la retención una vez restado el control.

A partir de los datos de la tabla IV.3.4 y la ecuación III.3.4 (pag. 65) se calcularon las tasas de transferencia de plomo y cadmio desde el suelo hacia las malezas, los valores obtenidos fueron de 6.91, 2.78 y 4.06 para concentraciones de riego de 0.09 mM, 0.45 mM y 0.9 mM de cadmio y 22.60, 13.80 y 7.98 para concentraciones de riego de plomo de 0.05 mM, 0.24 mM y 0.48 mM. Las tasas de transferencia del plomo disminuyen con el aumento de la concentración de riego, esto puede deberse a las interacciones del metal con las partículas del suelo, lo que puede explicar por qué el crecimiento de las malezas no se ve afectado por un aumento en la concentración de riego. Las TF obtenidas son mayores que aquellas reportadas en la literatura para otras plantas (Li et al., in press; Malandrino et al., 2011; Smical et al., 2008). El volumen de riego es muy pequeño respecto de la cantidad de suelo, por lo que todo el metal agregado es adsorbido por este, y al no alcanzar las condiciones de equilibrio, $Q \neq K$ y $Q < K$, la cantidad de metal biodisponible para ser absorbido por la planta es siempre la misma.

IV.3.6 - Caracterización del biomaterial.

El área superficial de *A. fatua* determinada por medidas de adsorción de agua fue de $200 \pm 2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Con el fin de realizar el análisis de la superficie de *A. fatua* se realizaron microscopías electrónicas de barrido (SEM) del biomaterial. Los resultados (Fig. IV.3.12) revelan la estructura fibrosa superficial de la biomasa de esta maleza en donde los metales pesados pueden ser adsorbidos.

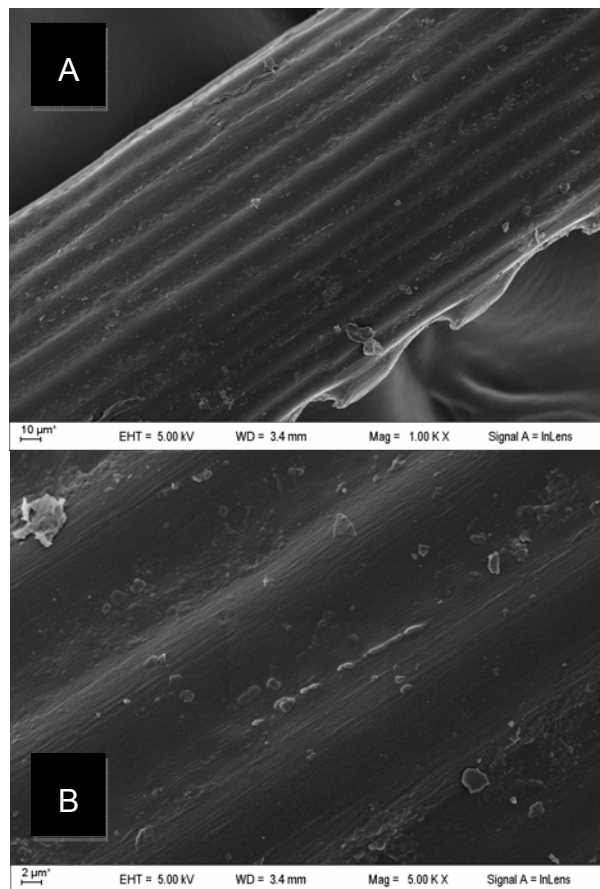


Figura IV.3.12: Imágenes SEM de *A. fatua* a dos magnificaciones distintas (A: 1000X y B: 5000X) y 5 KV.

En la figura IV.3.13 se presentan los resultados de EDS para la maleza antes y después de ser utilizada como biosorbente de los distintos metales. En la misma se evidencia la presencia de cada uno de los metales adsorbidos en cada caso.

Como se puede observar en los espectros de energía dispersiva, *A. fatua* no presenta ningún metal adsorbido antes de realizar las experiencias, luego de las cuales se evidencia la presencia de los distintos metales, lo que representa

una prueba más de la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *A. fatua*.

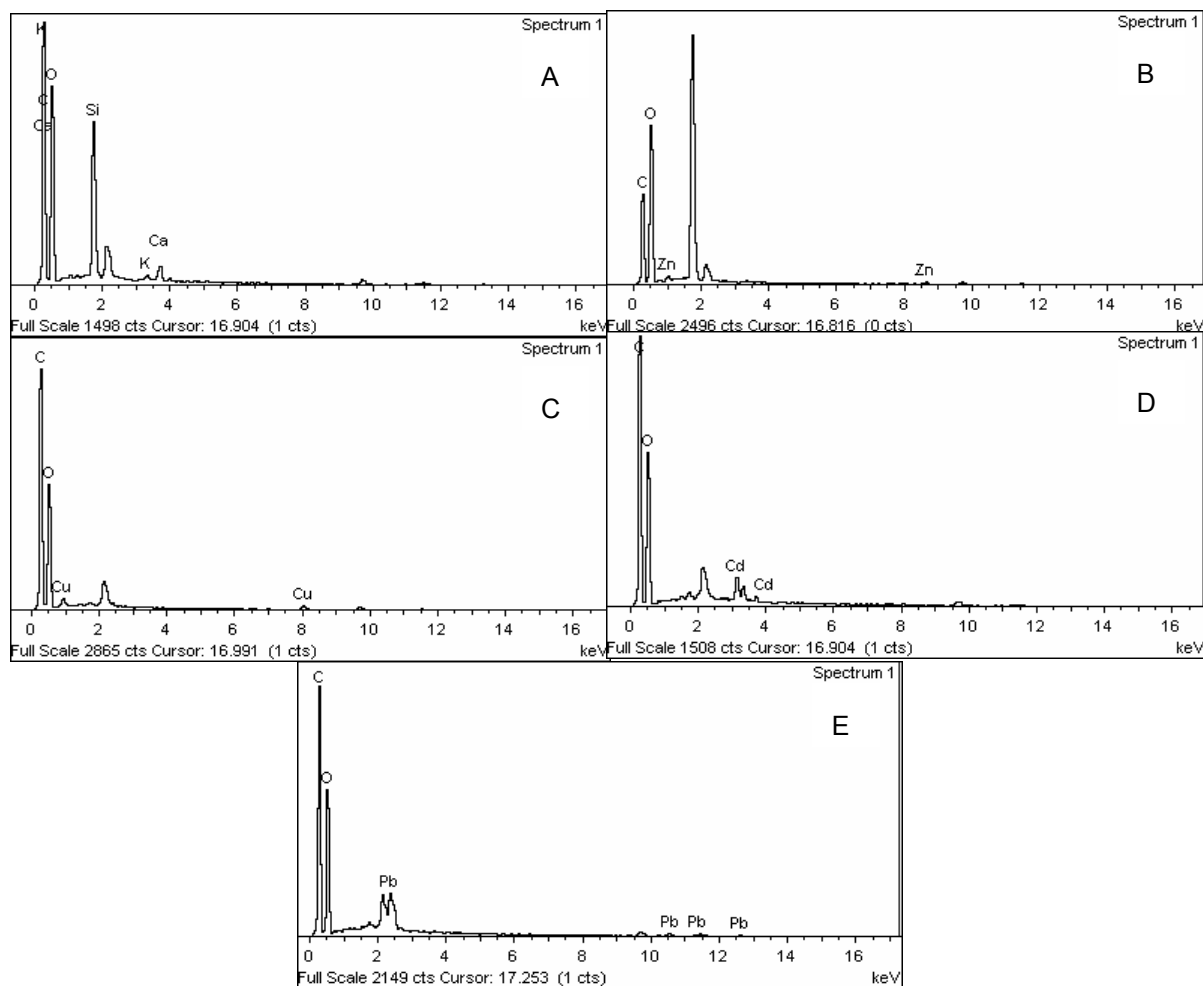


Figura IV.3.13: Imágenes EDS de *A. fatua*: (A) antes del tratamiento; (B), (C), (D) y (E) después de la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) respectivamente.

IV.3.7 - Discusión.

Los resultados experimentales demuestran que *A. fatua* puede ser utilizada como un eficiente adsorbente de metales pesados tales como Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II). El pH influye la adsorción, siendo los pHs cercanos al fisiológico aquellos en donde la biosorción se ve favorecida respecto de aquellos más ácidos, lo que puede deberse a una competencia entre los protones y los metales aquí estudiados por los sitios de unión presentes en la pared de la maleza.

La cinética de adsorción de cada uno de los metales sigue un modelo de pseudo segundo orden y los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo

de adsorción de Langmuir. Los resultados de EDS confirman la presencia de iones Zn(II), Cu(II), Cd(II) o Pb(II) en la superficie de la biomasa en cada uno de los ensayos respectivos.

Todos los metales fueron químisorbidos sobre la maleza de acuerdo a los valores de energía obtenidos a partir del modelo de D-R. Los resultados sugieren que las diferencias en la adsorción de los metales se deben a las distintas afinidades de los mismos por los grupos funcionales que componen la cutícula de la maleza.

Como ya hemos expuesto, la mayoría de los metales con relevancia ecológica son hidrofílicos por lo que su transporte a través de las membranas biológicas es mediado por proteínas específicas (Worms et al., 2006), los resultados aquí presentados, al igual que en los casos previamente estudiados, muestran que la adsorción en ausencia de actividad fisiológica no debe ser subestimada.

Otra consecuencia importante de la biosorción, es la bioacumulación de los metales adsorbidos por la maleza a lo largo de la cadena trófica, aunque para poder determinar los efectos de este tipo habría que realizar análisis de metales presentes en raíces, tallos y hojas y así poder determinar la tasa de translocación de los metales hacia las hojas y en función de los datos obtenidos determinar si es posible el pasaje de los metales a la cadena trófica vía herbivoría.

La presencia de zinc, cobre y cadmio en suelos afecta el crecimiento de *A. fatua*. Este efecto se evidencia con el aumento de la concentración de cobre y zinc, en cambio la presencia de cadmio sólo afecta el crecimiento de la maleza a bajas concentraciones.

Las tasas de transferencia del plomo desde el suelo hacia la planta son mayores que aquellas registradas para el cadmio y los valores obtenidos para ambos metales son mucho mayores que aquellos reportados en la literatura para otras plantas.

Los resultados aquí expuestos demuestran que *Avena fatua* puede crecer en ambientes contaminados con metales pesados y por su capacidad de adsorber los mismos puede ser utilizada como biomonitor de metales pesados en suelos.

Capítulo IV.4 - *Asterococcus limneticus*

Las biomásas algales y de malezas utilizadas en los ensayos de adsorción previamente realizados no presentaban actividad fisiológica que pudiera sub o sobreestimar los datos de la adsorción, lo que nos permitió focalizarnos en los procesos físico-químicos de superficie que hacen posible la retención de los iones en solución por las distintas biomásas. En este capítulo se analizan los resultados de la incorporación de zinc, cobre, cadmio y plomo por biomasa viva de *Asterococcus limneticus*, la cual fue seleccionada debido a la facilidad de manipular los cultivos algales y por ser un alga que hasta el momento no había sido estudiada en este sentido.

La variación en los parámetros físico químicos puede afectar a un cultivo algal. Si bien, el cobre y el zinc son metales esenciales para el cultivo de *A. limneticus*, altas concentraciones de estos metales resultan tóxicas. El cadmio y el plomo son nocivos aún a bajas concentraciones.

En este capítulo no se toma en consideración el grado de viabilidad de las células del cultivo a lo largo de las distintas experiencias, para que así sea más sencillo el análisis de los datos obtenidos. Todos los experimentos de biosorción se realizaron por duplicado, y los resultados expuestos son la media de ambas réplicas.

IV.4.1 - Cinética de biosorción.

Para determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio se realizaron las cinéticas de adsorción de metales por *A. limneticus*. Para tal fin se utilizaron soluciones de 0.79, 1.08, 0.80 y 0.84 mM de cobre, zinc, cadmio y plomo respectivamente a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Los recubrimientos experimentales obtenidos fueron de 0.11, 0.18, 0.02 y 0.06 (mmol para $388 \cdot 10^4$ células) para el cobre, zinc, cadmio y plomo, respectivamente. En la figura IV.4.1 se puede observar como la adsorción aumenta con el tiempo de contacto. El equilibrio se alcanza en las primeras dos horas cuando se adsorbe cobre, en las primeras cinco cuando se adsorbe cadmio, en las primeras doce cuando se adsorbe plomo, y después de 24 horas en la adsorción de zinc.

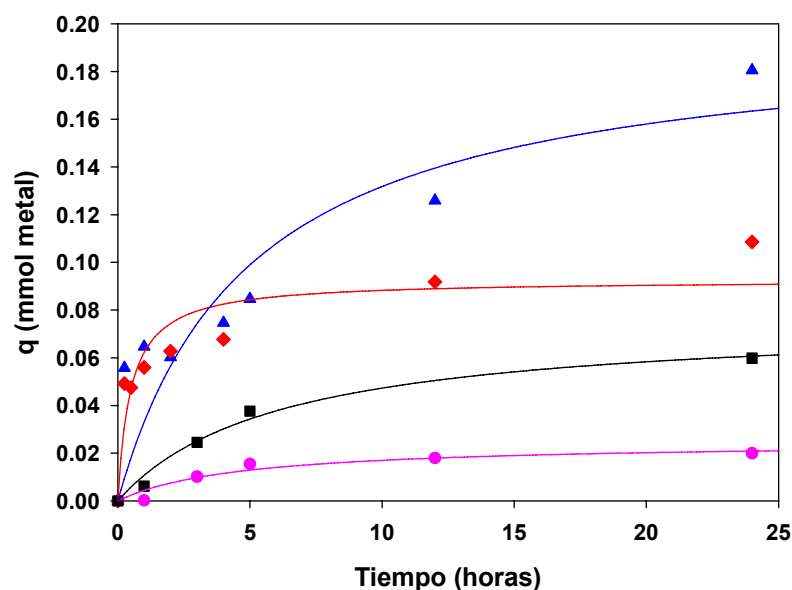


Figura IV.4.1: Cinética de adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *A. limneticus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. El recubrimiento (q) corresponde a la adsorción sobre $388 \cdot 10^4$ células.

Los datos experimentales se analizaron por los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intra partícula, los parámetros obtenidos para cada uno de estos modelos se expresan en la tabla IV.4.1. Las constantes cinéticas (k_1) obtenidas a partir del modelo de pseudo primer orden (Eq. (II.5.4), pag. 48) indicadas en la tabla IV.4.1 fueron calculadas a partir del gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus tiempo (t) (Fig. IV.4.2). Los coeficientes de correlación obtenidos fueron de entre 0.891 y 0.997 para todos los metales estudiados. Los valores calculados de q_{e1} a partir de este modelo para el plomo y el cadmio se asemejan a aquellos obtenidos experimentalmente. Los datos de biosorción de cadmio y plomo pueden ser representados por el modelo de pseudo primer orden, lo que concuerda con resultados observados para estos metales por otros investigadores sobre, por ejemplo, algunas macro algas marinas (Freitas et al., 2008), algunas arcillas (Benhammou et al., 2005) sílica (Shahbazi et al., in press) y piñas de pinos (Argun et al., 2008), entre otros.

Los datos cinéticos fueron luego analizados utilizando el modelo de pseudo segundo orden (Eq. (II.5.6), pag. 48). La constante de pseudo segundo orden (k_2) y la concentración de recubrimiento máximo (q_{e2}) se obtuvieron, al igual que para las otras biomásas, a partir del gráfico de t/q_t versus t (Fig. IV.4.3). Los datos de recubrimiento (q_{e2}) calculados a partir de este modelo fueron similares a aquellos obtenidos experimentalmente, salvo para el caso del plomo.

Tabla IV.4.1: Parámetros cinéticos obtenidos para la adsorción de Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por *A. limneticus* a temperatura ambiente, fuerza iónica constante y pH 5.5 cuando se aplicaron los modelos de difusión Intra-partícula, pseudo primer orden y pseudo segundo orden. q_e : concentración de recubrimiento máximo, k_1 : constante de pseudo primer orden, k_2 : constante de pseudo segundo orden, k_{id} : constante de difusión intra partícula. Los valores de q_{e1} , q_{e2} , k_2 y k_{id} , están calculados para $388 \cdot 10^4$ células.

Metal		Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Pseudo-primer orden	q_{e1} (mmol)	0.213± 0.048	0.076± 0.007	0.071± 0.003	0.022± 0.003
	k_1 (horas ⁻¹)	0.225± 0.029	0.158± 0.012	0.261± 0.006	0.248± 0.015
	R^2	0.891	0.961	0.997	0.980
Pseudo-segundo orden	q_{e2} (mmol)	0.196± 0.023	0.110± 0.005	0.083± 0.012	0.022± 0.001
	k_2 (horas ⁻¹ mmol ⁻¹)	1.23± 0.02	7.00± 1.22	1.37± 0.22	14.75± 0.25
	R^2	0.916	0.989	0.935	0.996
Difusión Intra-partícula	k_{id} (mmol horas ⁻¹)	0.015± 0.002	0.017± 0.002	0.025± 0.001	0.0125± 0.001
	R^2	0.827	0.903	0.996	0.995

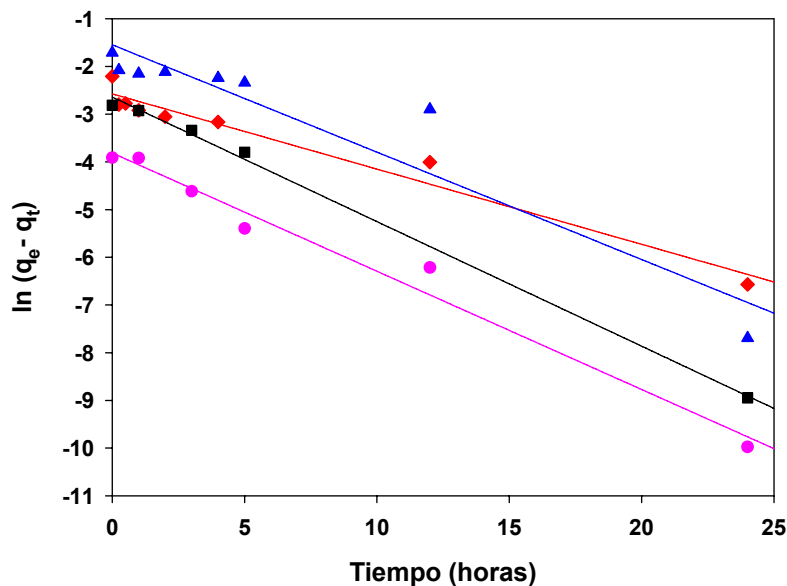


Figura IV.4.2: Modelo cinético de pseudo primer orden aplicado a la adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente por *A. limneticus*. El recubrimiento (q) corresponde a la adsorción sobre $388 \cdot 10^4$ células.

Los factores de correlación variaron entre 0.916 y 0.996 (Tabla IV.4.1). Los valores de k_2 obtenidos y normalizados por masa, fueron mayores que aquellos encontrados en la literatura para otros biosorbentes (Guo et al., 2008; Homagai et

al., 2010; Rao et al., 2009).

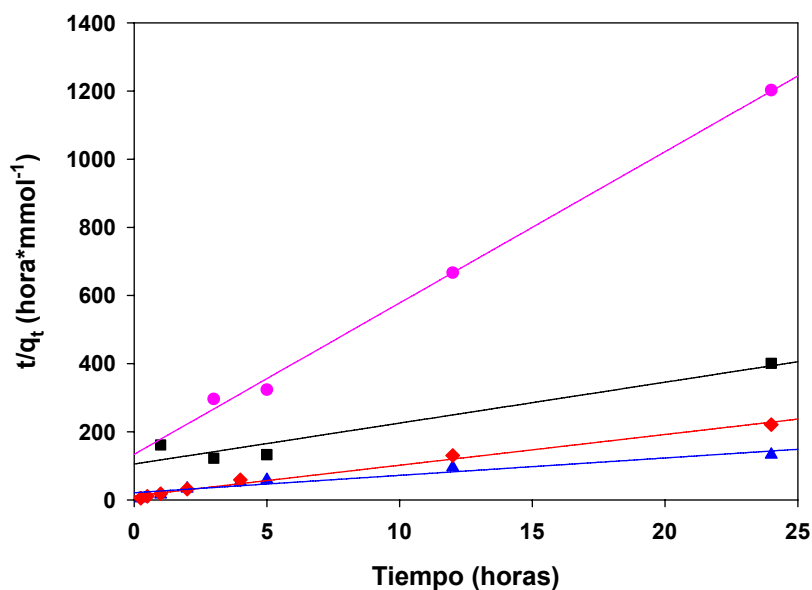


Figura IV.4.3: Modelo de pseudo segundo orden aplicado a la adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *A. limneticus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. El recubrimiento (q) corresponde a la adsorción sobre $388 \cdot 10^4$ células.

Para interpretar los datos experimentales es necesario identificar si durante el proceso de adsorción están involucrados los pasos descritos como transferencia de masa externa y difusión intra partícula (Eq. (II.5.7), pag. 49) (Sankar et al., 1999). Los coeficientes intra partícula de la adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo fueron calculados a partir de la pendiente resultante de graficar q versus $t^{1/2}$ (Fig. IV.4.4).

Los factores de correlación (R^2) presentados en la tabla IV.4.1 fueron de entre 0.827 y 0.996, y son menores que aquellos encontrados para los modelos cinéticos anteriormente estudiados. Las curvas no pasan por el origen, lo que indica que la difusión a través de los poros no es el factor limitante. Esta desviación del origen, como ya se explicó en los casos anteriores, puede ser por diferencias en la velocidad de transferencia de masa en las fases iniciales y finales del proceso de adsorción, lo que indica algún grado de control por parte de la capa de líquido vecina a la superficie donde se produce la unión y demuestra que la difusión intra partícula no es el único factor limitante en el proceso, las uniones químicas pueden también controlar la velocidad de adsorción, o bien ambos procesos pueden operar en simultáneo.

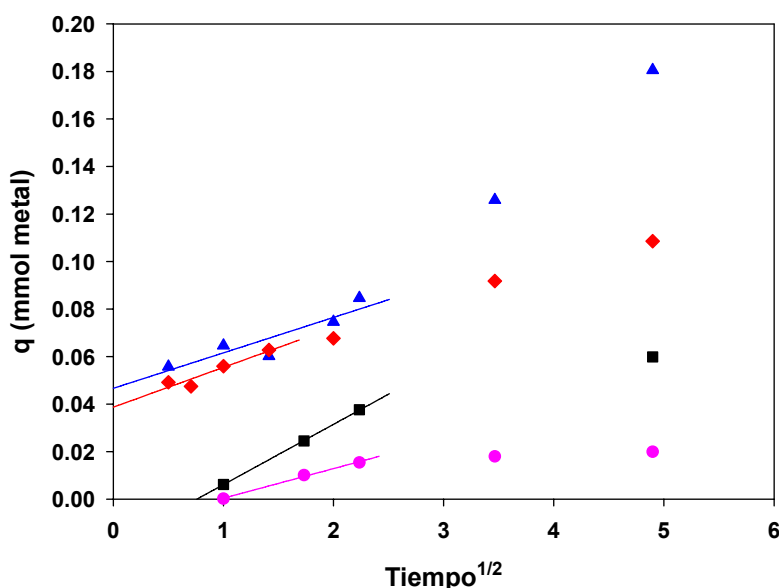


Figura IV.4.4: Modelo de difusión intra partícula aplicado a la adsorción Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■) por *A. limneticus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. El recubrimiento (q) corresponde a la adsorción sobre $388 \cdot 10^4$ células.

Los factores de correlación para el modelo cinético de pseudo segundo orden para el cobre y zinc son los mayores obtenidos entre los modelos cinéticos verificados previamente (Tabla IV.4.1), lo que sugiere un mecanismo de reacción químico (Ho y McKay, 2003). Esto indicaría que la adsorción de estos cationes metálicos ocurre primero a través de un mecanismo en donde interviene una mezcla de rápidos procesos químicos de adsorción sobre los sitios activos externos de la superficie de la partícula algal y luego a través de un proceso más lento debido a la difusión intra partícula y al impedimento estérico de las especies hidrolizadas H_3O^+ que son liberadas en el intercambio iónico.

IV.4.2 - Isotermas de adsorción en suspensión.

Los estudios de equilibrio permiten determinar los valores máximos de capacidad de adsorción (q_{max}). Los datos obtenidos a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente para la adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo por *A. limneticus* fueron ajustados por cuatro modelos de adsorción: Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. Los parámetros obtenidos para cada uno de estos modelos se indican en la tabla IV.4.2.

La cantidad de metal adsorbida en el equilibrio, $q_{max.exp}$, para el zinc, cobre, cadmio y plomo fue calculada a partir de la ecuación III.3.1, (pag. 60) y los valores obtenidos fueron de 2.68, 1.47, 0.42 y 0.56 (mmol para $388 \cdot 10^4$ células)

respectivamente.

En la figura IV.4.5 se presenta la isoterma experimental de adsorción, las líneas sólidas se calcularon utilizando el modelo de Langmuir (Eq. (II.3.1), pag. 32).

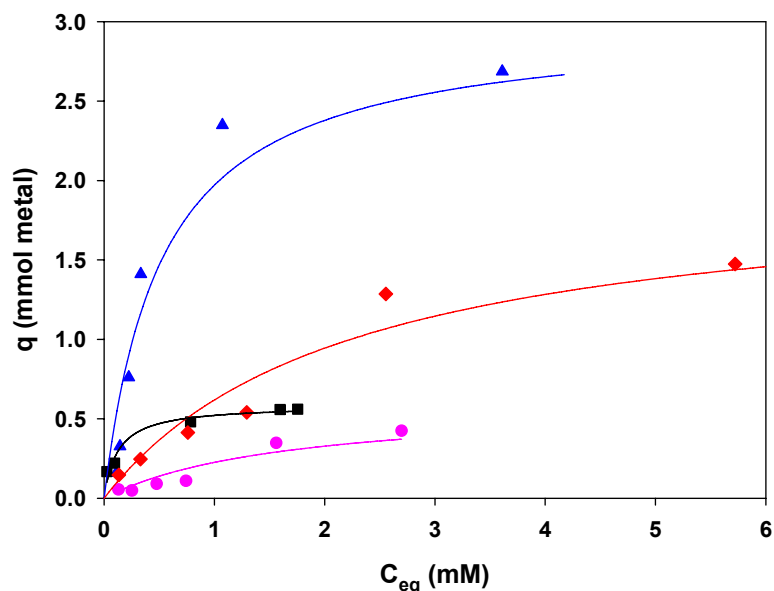


Figura IV.4.5: Isotermas de adsorción Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), a pH 5.5 y temperatura ambiente por *A. limneticus*. Las líneas sólidas se calcularon a partir del modelo de Langmuir. El recubrimiento (q) corresponde a la adsorción sobre $388 \cdot 10^4$ células.

El recubrimiento máximo q_{maxL} , sigue la secuencia $Zn > Cu > Pb > Cd$. El zinc y cobre son los metales adsorbidos en mayor proporción debido probablemente a que los mismos son metales esenciales en el crecimiento de *A. limneticus*. Las capacidades de adsorción máximas (q_{max}) obtenidas para el cobre, zinc y cadmio por el modelo de Langmuir son mayores en comparación con aquellas citadas en la bibliografía para otros tipos de biomasas (Akhtar et al., 2009; Guo et al., 2008) y guardan correlación con los valores de $q_{max.exp}$.

Los datos experimentales se modelaron (Fig. IV.4.6) utilizando la ecuación de Freundlich (Eq. (II.3.3) pag. 32), que como ya hemos mencionado previamente, no predice la saturación del adsorbente por el sorbato, sino que supone un recubrimiento infinito, indicando una adsorción en multicapa sobre la superficie del adsorbente. Sin embargo los resultados experimentales muestran una saturación de la superficie con el aumento de la concentración en equilibrio, por lo que este modelo no describe satisfactoriamente los resultados experimentales.

Tabla IV.4.2: Parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *A. limneticus* utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. Los valores de q_{maxL} , q_{maxD-R} y B están expresados para $388 \cdot 10^4$ células.

Me	Langmuir			Freundlich		
	$q = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{(1 + K_L * C_e)}$			$q = K_F C_e^{1/n}$		
	q_{maxL} mmol	K_L l*mmol ⁻¹	R ²	K_F l*mmol ⁻¹	1/n	R ²
Zn	3.00±0.45	1.91±0.78	0.923	1.64±0.49	0.75±0.20	0.781
Cu	2.00±0.42	0.45±0.21	0.938	0.52±0.04	0.66±0.06	0.971
Pb	0.59±0.04	8.05±2.57	0.953	0.46±0.04	0.30±0.04	0.917
Cd	0.60±0.25	0.60±0.48	0.889	0.18±0.03	0.78±0.13	0.906
Me	Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	$q = B \ln K_T + B \ln C_e$			$\ln q = \ln q_{max} - \beta \epsilon_o^2$		
	B mmol	K_T l*mmol ⁻¹	R ²	$q_{max DR} * 10^{-3}$ mmol	$-\beta * 10^{-3}$ mol ² *joule ⁻²	R ²
Zn	0.77±0.09	12.88±0.33	0.946	21.85±16.81	8.50±1.90	0.829
Cu	0.38±0.07	6.47±0.78	0.868	5.12±1.22	7.50±0.70	0.964
Pb	0.10±0.02	122±54	0.863	1.06±0.23	2.90±0.50	0.890
Cd	0.13±0.03	6.36±1.04	0.827	2.28±1.27	8.50±1.60	0.878

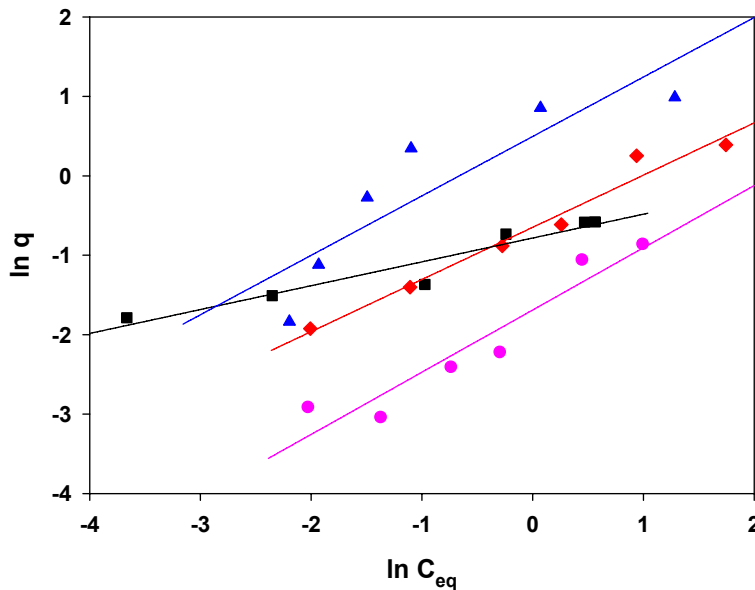


Figura IV.4.6: Análisis de los datos experimentales a partir de la expresión lineal de la isoterma de adsorción de Freundlich para Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), por *A. limneticus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. El recubrimiento (q) corresponde a la adsorción sobre $388 \cdot 10^4$ células.

En la figura IV.4.7 se presenta el ajuste de los datos experimentales al modelo de Dubinin-Radushkevich (Eq. (II.3.4), pag. 33). En la tabla IV.4.2 se encuentran las constantes β y q_{\max} para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) por *A. limneticus* calculadas a partir de la pendiente y ordenada al origen, de la recta resultante de graficar $\ln q_e$ versus ε^2 .

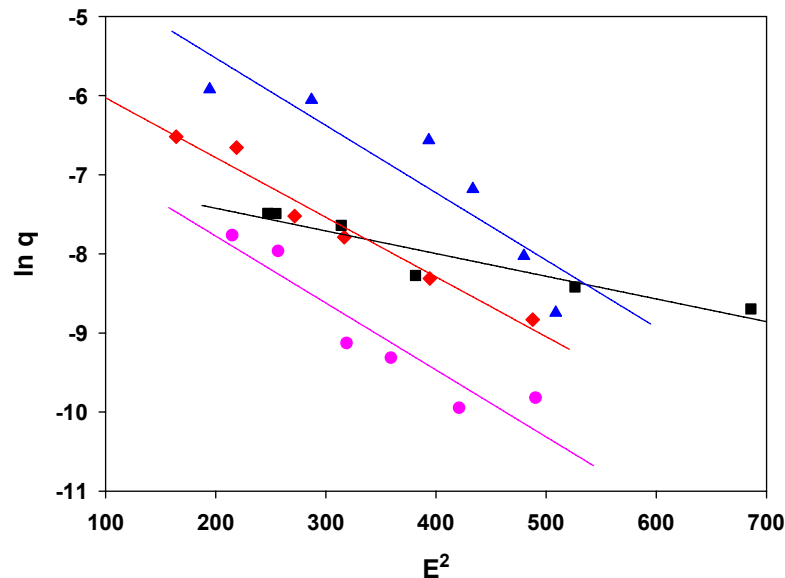


Figura IV.4.7: Isoterma de adsorción de Zn(II): (▲); Cu(II): (◆); Cd(II): (●) y Pb(II): (■), por *A. limneticus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Los ajustes fueron realizados con el modelo de Dubinin-Radushkevich. El recubrimiento (q) corresponde a la adsorción sobre $388 \cdot 10^4$ células.

La capacidad de adsorción predicha por el modelo de Dubinin-Radushkevich fue más baja que la calculada usando el modelo de Langmuir, lo que puede atribuirse a las diferentes suposiciones que se toman en consideración en cada uno de los modelos. El modelo de Dubinin-Radushkevich no ajusta a los resultados experimentales debido a que los parámetros de ajuste obtenidos dan valores de $q_{\max D-R}$ que se alejan mucho de los valores experimentales obtenidos ($q_{\max.exp}$).

Los resultados experimentales se ajustaron al modelo de Temkin (Fig. IV.4.8) y las constantes B y K_T se obtuvieron a partir de la pendiente y ordenada al origen de la recta resultante de graficar q_e versus $\ln C_e$ (Eq. (II.3.8), pag. 34). El parámetro b , relacionado a la entalpía de reacción, fue calculado a partir de la constante B de zinc, cobre, plomo y cadmio y los valores obtenidos fueron de 49, 103, 120 y 170 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

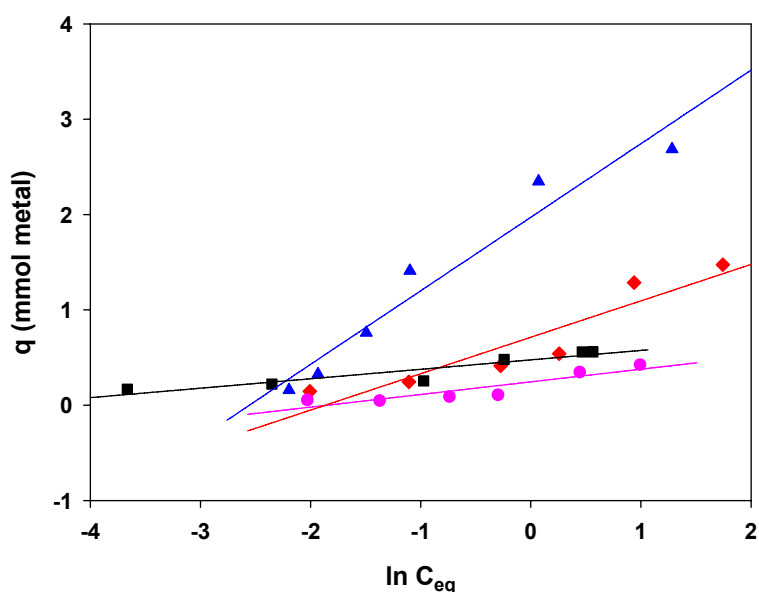


Figura IV.2.8: Isoterma de adsorción de Zn(II): (\blacktriangle); Cu(II): (\blacklozenge); Cd(II): (\bullet) y Pb(II): (\blacksquare), por *A. limneticus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente. Los ajustes fueron realizados con el modelo de Temkin. El recubrimiento (q) corresponde a la adsorción sobre $388 \cdot 10^4$ células.

Dentro de los modelos utilizados para describir la adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo por *A. limneticus*, el modelo de Langmuir parecería ser el que mejor reproduce los resultados experimentales.

La eficiencia de remoción de Cd(II), Pb(II), Cu(II) y Zn(II) por *A. limneticus* a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente, presenta valores más altos que aquellos reportados en la literatura para otras biomásas. (Akhtar et al., 2009; Guo et al., 2008; Jha et al., 2009; Murphy et al., 2009; Sari y Tuzen, 2008).

IV.4.3 – Parámetros termodinámicos.

Los valores de la variación de energía libre (ΔG° , ΔG_L° , ΔG_T°) se calcularon para la adsorción de cada uno de los metales a partir de las ecuaciones II.5.1 y II.5.2 (pag. 46) y de las constantes de equilibrio K_L y K_T (Tabla IV.4.3). Además, se calcularon los valores de energía, E , de sorción por mol de sorbato, calculada a partir del modelo de Dubinin-Radushkevich (Eq. (II.3.6), pag. 33). Todos los valores de energía obtenidos son cercanos o mayores a 8 kJ mol^{-1} , indicando, una vez más, que la adsorción de los metales se realizó a partir de procesos químicos.

Los valores negativos de ΔG° calculados, indican que el proceso se produce de forma espontánea y son similares a aquellos encontrados en la

bibliografía para la adsorción de metales por otros adsorbentes (Feng et al., 2011; Feng et al., 2010; Karapinar y Donat, 2009; SenthilKumar et al., 2011).

Tabla IV.4.3: Parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción de Zn(II), Cu(II), Pb(II) y Cd(II) por *Asterococcus limneticus* a pH=5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Me	Langmuir	Temkin	Dubinin– Radushkevich	Parámetros termodinámicos
	ΔG°_L kJ* mol^{-1}	ΔG°_T kJ* mol^{-1}	E kJ* mol^{-1}	ΔG° kJ* mol^{-1}
Zn	-18.71	-23.45	7.66	-32.11
Cu	-15.14	-21.74	8.14	-34.73
Pb	-15.85	-29.02	13.21	-34.21
Cd	-22.28	-21.70	7.69	-35.96

IV.4.4 - Discusión.

En el presente capítulo se demostró la capacidad de adsorción de cobre, zinc, cadmio y plomo por *A. limneticus*. Entre los metales estudiados, el cobre y zinc fueron los metales más adsorbidos, esto puede deberse a que estos metales son micronutrientes para estas microalgas, por lo que no sólo se produce la adsorción de estos metales vía mecanismos físico químicos sino también por vías metabólicas. El plomo y el cadmio fueron adsorbidos en menor medida. El modelo que mejor describió la adsorción de estos metales fue el modelo de Langmuir que supone una adsorción en monocapa, por lo que los sitios de unión son ocupados por solo una molécula de sorbato y que todos los sitios de adsorción son uniformes. El modelo cinético que mejor describe la adsorción de zinc y cobre es el modelo de pseudo segundo orden y el que mejor describe la adsorción de cadmio y plomo es el de pseudo primer orden, esta diferencia puede estar dada por el hecho de que el cobre y zinc son micronutrientes y por lo tanto la cinética de adsorción puede estar afectada por los procesos de absorción y variar respecto de la de cadmio y plomo.

Si bien estos resultados son prometedores, es necesario realizar estudios de viabilidad de células a distintas concentraciones de los distintos metales para evaluar los tipos de reacción que se dan en el proceso y poder determinar cómo afecta la contaminación por metales pesados a este tipo de colonias algales y en

última instancia evaluar la posible utilización de las mismas como bioindicadores de contaminación ambiental.

Sección V - Conclusiones

Capítulo V.1 - Diferencias en la captación de los sorbatos

V.1.1 - Entre distintos tipos de biomasa

Las diferencias en la biosorción de zinc, cadmio, cobre y plomo entre los biosorbentes con los cuales se desarrolló el presente trabajo (Fig. V.1.1, A y B), pueden ser atribuidas a las diferencias en los polisacáridos presentes en las paredes celulares de los biomateriales. La capacidad de biosorber ha sido mayoritariamente atribuida a propiedades de la pared de la célula, la cual está compuesta de una estructura de fibras embebidas en una matriz amorfa de polisacáridos, en el caso de las algas. Los polisacáridos son componentes importantes de la pared de la célula y estos pueden coexistir tanto en la pared como formar parte de las sustancias intercelulares, constituyen hasta un 40% de la materia seca y tienen una gran afinidad por los cationes divalentes (Fourest y Volesky, 1997). Los metales son biosorbidos en los grupos funcionales que componen estos polisacáridos y el número de grupos superficiales susceptibles de reaccionar con los iones metálicos presentes en la solución depende del tamaño de la partícula y del área superficial de la misma.

Los materiales biosorbentes presentan selectividad para la retención de metales pesados (Fig. V.1.1 A y Tabla V.1.1), en términos de eficiencia para el uso potencial en la depuración de ambientes contaminados *A. fatua* es el mejor adsorbente de Cd (por unidad de masa de biosorbente), *U. lactuca* es más eficiente en la captación de plomo y cobre, mientras que *G. torulosus* presenta la mayor adsorción de zinc y cobre, y si se tiene en cuenta el número de sitios a ser coordinados, la especificidad sólo varía para *A. fatua*.

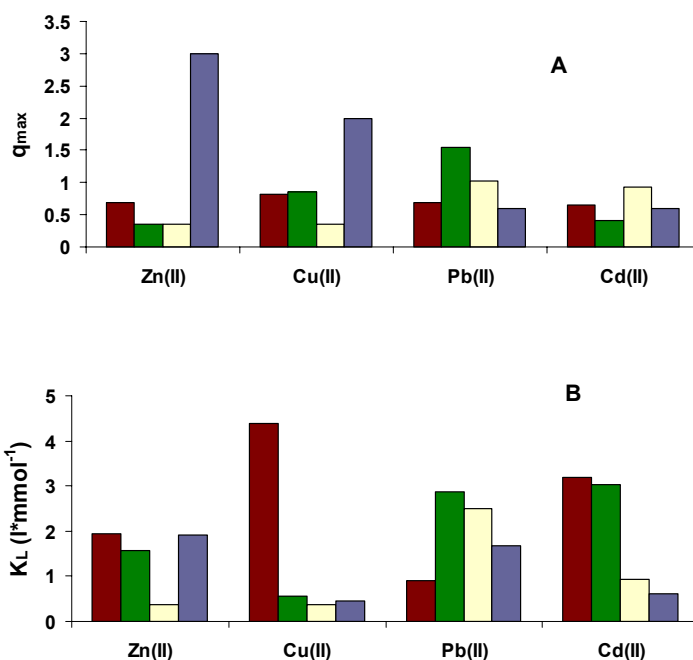


Figura V.1.1: Recubrimiento máximo (q_{maxL}): (A), y constantes de afinidad de Langmuir (K_L): (B), obtenidos a partir del modelo de Langmuir para la adsorción de zinc, cobre, cadmio y plomo por *U. lactuca* (●), *G. torulosus* (●), *A. fatua* (●) y *A. limneticus* (●) a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

La eficiencia de *U. lactuca*, *G. torulosus* y *A. fatua* para la adsorción de metales pesados en términos de unidad de área superficial se describe en la figura V.1.2. Los recubrimientos para los distintos metales por *A. limneticus* están expresados en $mmol \cdot 388 \cdot 10^4$ células, por lo que no pueden ser comparados con los de los otros biosorbentes ya que estos resultados están expresados en $mmol \cdot g^{-1}$.

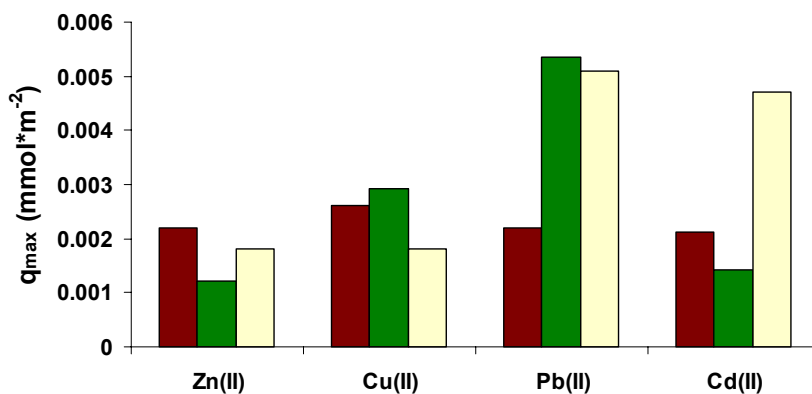


Figura V.1.2: Recubrimientos máximos (q_{maxL}): obtenidos a partir del modelo de Langmuir para la adsorción de zinc, cobre, cadmio y plomo por *U. lactuca* (●), *G. torulosus* (●) y *A. fatua* (●) por unidad de área, a pH 5.5, fuerza iónica constante y temperatura ambiente.

Tabla V.1.1: Eficiencias de retención de cobre, zinc, cadmio y plomo por *U. lactuca*, *G. torulosus*, *A. fatua* y *A. limneticus*, expresados en función de la cantidad y el área de los biosorbentes.

Adsorbente	Metal	Eficiencia (mmol*g⁻¹)	Eficiencia (mmol*m²)
<i>U. lactuca</i>	Pb>Cu>Zn>Cd	Pb y Cu	Pb y Cu
<i>G. torulosus</i>	Cu>Zn~Pb>Cd	Zn y Cu	Zn y Cu
<i>A. fatua</i>	Pb>Cd>Cu~Zn	Cd	Cd y Pb
<i>A. limneticus</i>	Zn>Cu>Cd~Pb	-	-

V.1.2 - Adsorción de glifosato.

El PMG es retenido sobre la superficie de *U. lactuca* en sistemas ternarios Alga/PMG/Cu. La adsorción de cobre aumenta con el pH al igual que la adsorción de PMG, bajo estas condiciones ambas siguen un comportamiento catiónico, mientras que la adsorción de PMG sobre materiales inorgánicos muestra un comportamiento aniónico.

La adsorción del metal en presencia de PMG aumenta respecto de la adsorción de cobre sin PMG por formación y acumulación de complejos sobre la superficie del alga.

V.1.3 - Efecto del pH

Las experiencias fueron realizadas a distintos valores de pH ácido (2-5.5), dado que a valores de pH mayores a 6 podría producirse una sobreestimación de la adsorción debido a la precipitación de los óxi-hidróxidos del metal. Los resultados demostraron que el pH tiene efecto sobre la capacidad de adsorción. El recubrimiento obtenido para todos los metales, tanto para *U. lactuca*, *G. torulosus* como para *A. fatua*, aumenta a medida que aumenta el valor de pH al cual se realizaron las experiencias, al igual que para la adsorción de los cationes sobre sustratos inorgánicos (Bhadoria et al., 2010; Karapinar y Donat, 2009; Mustafa et al., 2010). Los protones en solución compiten con el metal disuelto por los sitios activos de las paredes celulares de los biosorbentes, de esta manera la capacidad de retener metales disminuye con el descenso del pH y aumenta con el incremento en el mismo.

La dependencia de la incorporación de los metales con el pH está

relacionada a las propiedades ácido base de los grupos funcionales de la pared de la célula y a la química del metal en solución. Dado que los metales a bajo valor de pH están presentes en estado iónico, el incremento de la sorción en el rango $2 < \text{pH} < 5.5$ no puede ser explicado solo por los cambios en la especiación del metal. Esto significa que a esos valores de pH los cambios en los grupos funcionales de la pared de la célula y su especiación iónica son un factor importante en la determinación del grado de biosorción.

La dependencia típica de la sorción de metales con el pH sugiere que los grupos carboxílicos provenientes de ácidos débiles con pK_a en el rango 3-5 que constituyen las paredes de la célula son los sitios de adsorción más probables. Estudios realizados por Fourest et al, 1996, en *Sargassum fluitans* mostraron un descenso en el secuestro de metales debido al bloqueo por esterificación de los grupos $-\text{COO}-$. Resultados similares fueron también obtenidos para los grupos carboxilos en biomasa de las algas de aguas frescas *Chlorella pyrenoidosa* y *Cyanidium caldarium* (Gardea-Torresdey et al., 1990). Los grupos hidroxilos también están presentes en todos los polisacáridos pero a bajos valores de pH su grado de disociación es pequeño y su contribución a la retención de iones metálicos es baja, a medida que aumenta el pH aumenta el grado de disociación y su contribución a la adsorción.

V.1.4 - Influencia de la temperatura.

La temperatura es otra variable importante de tener en cuenta a la hora de realizar experiencias de biosorción ya que, como pudimos determinar para la adsorción por *U. lactuca* (Fig. IV.1.6, pag. 79) y por *G. torulosus* (Fig. IV.2.5, pag. 109) de los distintos metales pesados, la adsorción varía con la temperatura. Sin embargo el rango de temperatura para la utilización de los biomateriales está condicionado a la degradación térmica de los mismos y a la temperatura de congelamiento del solvente.

V.1.5 – Sorbato en suspensión, fijado en matrices o en columnas.

Los resultados expuestos permitieron evaluar la capacidad de adsorción de cobre, zinc cadmio, plomo y PMG por las distintas biomasas estudiadas. La retención de los sorbatos sobre los adsorbentes en suspensión es eficiente y de fácil implementación a micro escala, sin embargo esto no es sencillamente

aplicable en la naturaleza o a nivel industrial. Para tal fin es necesario implementar un sistema en donde el o los adsorbentes estén fijados a una matriz o bien empaquetados en columnas.

En esta tesis se desarrollaron y estudiaron dos tipos de matrices: agar y HDPE. La primera no resultó ser una buena opción ya que la eficiencia de adsorción disminuía respecto de las experiencias realizadas con el material en suspensión y porque el agar se descompone en un corto plazo. En cambio la matriz de HDPE no es biodegradable, tiene capacidades de adsorción por sí misma, con lo cual aumenta la capacidad de adsorción del sistema en su conjunto y es lo suficientemente maleable como para poder fabricar cartuchos de HDPE/sustrato a través de los cuales pueda fluir una solución.

La adsorción de sustratos por adsorbentes empaquetados en columnas, ha sido ampliamente estudiado, como ya hemos descrito en el apartado IV.1.4.1, (pag. 90), es más eficiente y supone muchas ventajas respecto de la adsorción en suspensión, entre las que podemos mencionar que:

- Las columnas pueden ser reutilizadas en sucesivos ciclos de adsorción/desorción.
- Los metales adsorbidos pueden ser fácilmente removidos por agregado de ácido.

Ventajas en el desarrollo de este tipo de tecnologías

La remoción de xenobióticos presentes en efluentes contaminados actualmente se realiza a partir de distintos procesos abióticos, los que son caros y muchas veces no del todo eficientes. El desarrollo de una tecnología asociada a la depuración de efluentes contaminados, la cual sea, viable, eficiente, económica y por sobre todo sustentable con el medio ambiente, fue lo que incentivó el desarrollo de la presente tesis.

La implementación de algas o malezas en la depuración del medio ambiente o de efluentes contaminados no debería tener efectos secundarios sobre el medio ambiente, ya que, por ejemplo, el uso de biomásas muertas como adsorbentes supone ventajas tales como:

- No existe un proceso industrial asociado al desarrollo del sustrato de adsorción, lo que implica menor gasto energético, menor utilización de recursos y por ende una menor producción de desechos.
- Las biomásas pueden ser reutilizadas en sucesivos ciclos de adsorción-desorción.
- Los metales adsorbidos pueden ser recuperados por desorción con ácidos inocuos para el medio ambiente, y reutilizados en procesos de producción que así lo demanden.
- El material biológico libre de contaminante, luego de cumplir con su vida útil, puede ser utilizado como, por ejemplo, abono o simplemente desechado como materia orgánica.
- La implementación de sistemas ternarios alga/Cu/PMG puede ser aplicado para la depuración de efluentes conteniendo aguas de lavado de maquinarias de aplicación de PMG.
- El desarrollo de este tipo de tecnologías para la depuración de efluentes contaminados estaría asociado a un aumento de la producción de algas promoviendo la economía de los países productores de esta materia prima.

En resumen, el estudio de este tipo de tecnologías debe profundizarse y desarrollarse para poder ser aplicadas a meso y macro escala.

Conclusiones generales

En la presente tesis se pudo determinar la capacidad de adsorción de plomo, cadmio, cobre y zinc, por cuatro tipos de biomásas diferentes y de Glifosato por *U. lactuca*. El hecho de que la adsorción de Glifosato por *U. lactuca* sea mediada por cobre, implica que existe la posibilidad de que tanto, *G. torulosus*, *A. fatua* o *A. limneticus* puedan ser utilizadas en la adsorción de este herbicida ya que todas estas biomásas adsorben cobre, aunque estudios en este sentido quedan pendientes para futuras investigaciones.

Todas las biomásas estudiadas fueron eficientes en la remoción de los distintos sorbatos presentes en solución, pero a la hora de elegir un posible adsorbente es necesario tener en cuenta las condiciones del medio como el pH y la temperatura, así como también evaluar cuál es la biomasa más eficiente para un sorbato en particular.

La ventaja de haber trabajado con algas es que pueden ser cultivadas a nivel mundial en cantidades masivas para el desarrollo de materiales biosorbentes altamente efectivos en la remoción de este tipo de contaminantes, así como las malezas las cuales no tienen un uso industrial ni ningún rédito económico.

En la presente tesis se probaron distintas matrices para fijar los materiales adsorbentes, siendo el HDPE la matriz más adecuada, por tener un largo tiempo de vida útil, por obtenerse a partir de material reciclado y por poseer también capacidad de adsorber cationes lo que hace más eficiente la captación de metales. Aunque es necesario continuar con el estudio y desarrollo de este tipo de matrices ya que los resultados expuestos en este trabajo al respecto son solo preliminares.

Los estudios de adsorción de cadmio y/o plomo por *U. lactuca* empacutada en columnas demostraron la eficiencia en la utilización de este tipo de sistemas de adsorción, ya que una vez saturadas las columnas con él o los metales los mismos pueden ser recuperados para su reutilización o posterior disposición, y a su vez las columnas pueden ser reutilizadas siendo eficientes a lo largo de sucesivos ciclos de adsorción-desorción. Este tipo de sistemas también permitiría trabajar con las columnas acopladas en serie por donde pasen los

efluentes contaminados.

Los resultados expuestos demostraron que la interacción que presentan algunos de los metales pesados comúnmente encontrados como contaminantes en ambientes naturales con distintos tipos de biomásas, ocurre rápidamente y puede realizarse no sólo a través de procesos fisiológicos, además se encuentra favorecido o no por factores como la temperatura y el pH del medio. Las cantidades y el tipo de contaminante presentes en el medio ambiente determinarán el efecto sobre los distintos tipos de biomásas, tal y como se observó en la variación en la tasa de crecimiento de *A. fatua* expuesta a distintos metales.

La investigación aquí desarrollada abre nuevos interrogantes al respecto y los resultados prometedores incentivan a continuar con el estudio, desarrollo e implementación de nuevas tecnologías para la remoción de contaminantes del medio ambiente.

Sección VI - Bibliografía

VI - Referencias Bibliográficas

- Abdel-Ghani, N.T., Elchaghaby, G.A., 2007. Influence of operating conditions on the removal of Cu, Zn, Cd and Pb ions from wastewater by adsorption. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4, 451-456.
- Adkins, S.W., Loewen, M., Symons, S.J., 1986. Variations within pure lines of wild oat (*Avena fatua* L.) in relation to degree of primary dormancy. *Weed Science*, 34, 859-864.
- Ahmady-Asbchin, S., Andres, Y., Gerente, C., Le Cloirec, P., 2009. Natural seaweed waste as sorbent for heavy metal removal from solution. *Environmental Technology*, 30, 755-762.
- Akhtar, M., Iqbal, S., Kausar, A., Bhangar, M.I., Shaheen, M.A., 2009. An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75, 149-155.
- Aksu, Z., Egretli, G., Kutsal, T., 1998. A comparative study of copper(II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column. *Process Biochemistry*, 33, 393-400.
- Aksu, Z., Gönen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39, 599-613.
- Albers, C.N., Banta, G.T., Hansen, P.E., Jacobsen, O.S., 2009. The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil - Comparing different soils and humic substances. *Environmental Pollution*, 157, 2865-2870.
- Allen, H., E., Garrison, A., W., Luther, G., W., 1998. Metals in surface waters. Ann Arbor Press, Michigan, USA.
- Areco, M.M., dos Santos Afonso, M., 2010. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81, 620-628.
- Argun, M.E., Dursun, S., Karatas, M., Gürü, M., 2008. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal. *Bioresource Technology*, 99, 8691-8698.
- Arreghini, S., De Cabo, L., De Iorio, A.F., 2006. Phytoremediation of two types of sediment contaminated with Zn by *Schoenoplectus americanus*. *International Journal of Phytoremediation*, 8, 223-232.
- Barja, B.C., Dos Santos Afonso, M., 1998. An ATR-FTIR study of glyphosate and its Fe(III) complex in aqueous solution. *Environmental Science and Technology*, 32, 3331-3335.
- Barja, B.C., dos Santos Afonso, M., 2000. Surface complexes of glyphosate and AMPA onto goethite. 2 ed ACS Division of Environmental Chemistry, Preprints, pp. 652-655.
- Barja, B.C., dos Santos Afonso, M., 2005. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: A comparative study. *Environmental Science and Technology*, 39, 585-592.
- Barja, B.C., Herszage, J., Dos Santos Afonso, M., 2001. Iron(III)-phosphonate complexes. *Polyhedron*, 20, 1821-1830

- Barkay, T., Schaefer, J., 2001. Metal and radionuclide bioremediation: Issues, considerations and potentials. *Current Opinion in Microbiology*, 4, 318-323.
- Beltrame, M.O., De Marco, S.G., Marcovecchio, J.E., 2009. Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85, 45-56.
- Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nibou, L., Tanouti, B., 2005. Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 320-326.
- Bhadoria, R., Singh, B.K., Tomar, R., 2010. Sorption of toxic metals on sodium aluminosilicate (NAS). *Desalination*, 254, 192-200.
- Bhattacharya, A.K., Venkobachar, C., 1984. Removal of Cadmium (II) by low cost adsorption *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 110 110-122.
- Botté, S.E., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E., 2010. Distribution of several heavy metals in tidal flats sediments within bahía blanca estuary (Argentina). *Water, Air, and Soil Pollution*, 210, 371-388.
- Brierley, C.L., 1990. Metal immobilization using bacteria. in: H.L. Ehrlich, C.L. Brierley (Eds.), *Microbial Mineral Recovery*. McGraw-Hill, New York, pp. 303-324.
- Brown, M.J., Lester, J.N., 1982b. Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge-II. *Water Research* 16, 1549-1560.
- Camilión, M.C., Manassero, M.J., Hurtado, M.A., Ronco, A.E., 2003. Cooper, lead and zinc distribution in soils and sediments of the south-western coast of the Río de la Plata estuary. *Journal of Soils and Sediments*, 3, 213-220.
- CASAFE, 2009. Informe de Mercado Argentino de Fitosanitarios, año 2007. *Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes*, 61 pp.
- Colangelo, C.H., Abbiatti, H.N., 2003. Contaminación ambiental: Análisis multidisciplinario. Ediciones Praia, Buenos Aires, Argentina.
- Craigie, J.S., Correa, J.A., 1996. Etiology of infectious diseases in cultivated *Chondrus crispus* (Gigartinales, Rhodophyta). *Hydrobiologia*, 326-327, 97-104.
- Crist, R.H., Oberholser, K., Shank, N., Nguyen, M., 1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1212-1217.
- Cronquist, A., 1977. *Introducción a la botánica*. 2nd ed. Harper & Row, Publishers, Inc., Méjico.
- Damonte, M., Torres Sánchez, R.M., dos Santos Afonso, M., 2007. Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. *Applied Clay Science*, 36, 86-94.
- Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37, 4311-4330.
- Davis, T.A., Volesky, B., Vieira, R.H.S.F., 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, 34, 4270-4278.
- De B. Benetoli, L.O., De Santana, H., Carneiro, C.E.A., Zaia, D.A.M., Ferreira, A.S., Paesano Jr, A., Thaís B. V. Zaia, C., 2010. Adsorption of glyphosate in a forest soil: A study using mössbauer and FT-IR spectroscopy. *Quimica Nova*, 33, 855-859.
- De Jonge, H., De Jonge, L.W., 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil.

- Chemosphere*, 39, 753-763.
- De Siervi, M., De Iorio, A.F., Chagas, C.I., 2005. Heavy metals in sediments and runoff waters in soils of the Matanza river basin, Argentina. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36, 2303-2314.
- Deniz, F., Saygideger, S.D., 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent. *Bioresource Technology*, 101, 5137-5143.
- Donghee, P., Yeoung-Sang, Y., Chi Kyu, A., Jong Moon, P., 2007. Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Chemosphere*, 66, 939-946.
- Echarri Prim, L., 1998. Ciencias de la Tierra y el Medio Ambiente.
- Egila, J.N., Yahaya, B.B., 2001. Studies on the Binding of Lead and Zinc Ions by Modified Cellulosic Materials of Tropical Origin. *Discovery and Innovation*, 13, 119-122.
- Estevez, J.M., Caceres, E.J., 2003. Fine structural study of the red seaweed *Gymnogongrus torulosus* (*Phyllophoraceae*, *Rhodophyta*). *Biocell*, 27, 181-187.
- Fagundes-Klen, M.R., Veit, M.T., Borba, C.E., Bergamasco, R., de Lima Vaz, L.G., da Silva, E.A., 2010. Copper biosorption by biomass of marine alga: study of equilibrium and kinetics in batch system and adsorption/desorption cycles in fixed bed column. *Water, air and soil pollution*.
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 49-54.
- Feng, Y.J., Zhang, Z.H., Gao, P., Su, H., Yu, Y.L., Ren, N.Q., 2010. Adsorption behavior of EE2 (17 alpha-ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 970-976.
- Fergusson, J.E., 1990. The heavy elements: Chemistry environmental impact and health effects. Pergamon Press, Inc., USA.
- Fernández Severini, M.D., Botté, S.E., Hoffmeyer, M.S., Marcovecchio, J.E., in press. Lead Concentrations in Zooplankton, Water, and Particulate Matter of a Southwestern Atlantic Temperate Estuary (Argentina). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1-18.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Mathieu, H.J., 1999. Instrumental analysis study of iron species biosorption by Sargassum biomass. *Environmental Science and Technology* 33 1840-1846.
- Fourest, E., Canal, C., Roux, J.C., 1994. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation FEMS *Microbiology Reviews*, 14 325-332.
- Fourest, E., Serre, A., Roux, J.C., 1996. Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal wall. *Toxicological and Environmental Chemistry* 54 1-10.
- Fourest, E., Volesky, B., 1997. Alginate Properties and Heavy Metal Biosorption by Marine Algae. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 67, 215-226.
- Freitas, O.M.M., Martins, R.J.E., Delerue-Matos, C.M., Boaventura, R.A.R., 2008. Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown

- marine macro algae: Kinetic modelling. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 493-501.
- Gadd, G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28.
- Gadd, G.M., White, C., 1993. Microbial treatment of metal pollution - A working biotechnology? *Trends in Biotechnology*, 11, 353-359.
- Garbisu, C., Alkorta, I., 2001. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology*, 77, 229-236.
- Gardea-Torresdey, J.L., Becker-Hapak, M.K., Hosea, J.M., Darnall, D.W., 1990. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environmental Science and Technology*, 24, 1372-1378.
- Ghosh, S., Das, S.K., Guha, A.K., Sanyal, A.K., 2009. Adsorption behavior of lindane on *Rhizopus oryzae* biomass: Physico-chemical studies. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 485-490.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Bang, M., 2004. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. *European Journal of Soil Science*, 55, 183-191.
- Greenwood, N., Earnshaw, A., 2001. Chemistry of the Elements. 2nd ed, Oxford.
- Greger, M., Malm, T., Kautsky, L., 2007. Heavy metal transfer from composted macroalgae to crops. *European Journal of Agronomy*, 26, 257-265.
- Guo, X., Zhang, S., Shan, X.q., 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 134-142.
- Gupta, N., Amritphale, S.S., Chandra, N., 2010. Removal of Zn (II) from aqueous solution by using hybrid precursor of silicon and carbon. *Bioresource Technology*, 101, 3355-3362.
- Gurbuz, F., 2009. Removal of toxic hexavalent chromium ions from aqueous solution by a natural biomaterial: Batch and column adsorption. *Adsorption Science & Technology*, 27, 745-759.
- Harry, E., 1999. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process. *Trends in Biotechnology* 17 462-465. .
- Haug, A., Smidsrod, O., 1970. Selectivity of some anionic polymers for divalent metal ions. *Acta Chem. Scand.*, 24, 843-854.
- Hilton, J.R., Bitterli, C.J., 1983. The influence of light on the germination of *Avena fatua* L. (wild oat) seed and its ecological significance. *New Phytologist*, 95, 325-333.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34 451-465
- Ho, Y.S., McKay, G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, 38, 1047-1061.
- Ho, Y.S., Ofomaja, A.E., 2006. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*, B129, 137-142.
- Holan, Z.R., Volesky, B., 1994. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 1001-1009.
- Homagai, P.L., Ghimire, K.N., Inoue, K., 2010. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 101, 2067-2069.
- Hu, Y.S., Zhao, Y.Q., Sorohan, B., in press. Removal of glyphosate from aqueous

- environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*.
- Hughes, M.N., Poole, R.K., 1989. Metals and Micro-organisms. Chapman and Hall, NY.
- Hunt, S., 1986. Diversity of biopolymer structure and its potential for ion-binding applications. in: H. Eccles, S. Hunt (Eds.), Immobilisation of Ions by Bio-Sorption. Ellis Horwood, Chichester, UK, pp. 15-45.
- Jha, B., Basha, S., Jaiswar, S., Mishra, B., Thakur, M.C., 2009. Biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto brown seaweed, *Lobophora variegata* (Lamouroux): kinetic and equilibrium studies. *Biodegradation*, 20, 1-13.
- Kadirvelu, K., Goel, J., Rajagopal, C., 2008. Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 502-507.
- Kalavathy, H., Karthik, B., Miranda, L.R., 2010. Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and column studies. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 78, 291-302.
- Karapinar, N., Donat, R., 2009. Adsorption behaviour of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite. *Desalination*, 249, 123-129.
- Kepeczynski, J., Cembrowska, D., Van Staden, J., 2010. Releasing primary dormancy in *Avena fatua* L. caryopses by smoke-derived butenolide. *Plant Growth Regulation*, 62, 1-7.
- Khan, T.A., Singh, V.V., 2010. Removal of cadmium(II), lead(II), and chromium(VI) ions from aqueous solution using clay. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 92, 1435-1446.
- Khoury, G.A., Gehris, T.C., Tribe, L., Torres Sánchez, R.M., dos Santos Afonso, M., 2010. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. *Applied Clay Science*, 50, 167-175.
- Kleinubing, S.J., Guibal, E., da Silva, M.G.C., 2009. Characterization of *Sargassum* sp. from Brazil and evaluation of Cu²⁺ and Ni²⁺ biosorption Biohydrometallurgy: A Meeting Point between Microbial Ecology, Metal Recovery Processes and Environmental Remediation, pp. 589-592.
- Kolodynska, D., 2010. The effects of the treatment conditions on metal ions removal in the presence of complexing agents of a new generation. *Desalination*, 263, 159-169.
- Kotwal, S.K., Sharma, R.K., Srivastava, A.K., 2005. Industrial pollutants and animal health - A review. *Indian Journal of Animal Sciences*, 75, 713-722.
- Kreutz, L.C., Gil Barcellos, L.J., de Faria Valle, S., de Oliveira Silva, T., Anziliero, D., Davi dos Santos, E., Pivato, M., Zanatta, R., 2011. Altered hematological and immunological parameters in silver catfish (*Rhamdia quelen*) following short term exposure to sublethal concentration of glyphosate. *Fish and Shellfish Immunology*, 30, 51-57.
- Kuyucak, N., Volesky, B., 1989. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnol. Bioeng.*, 33, 809-814.
- Li, Q., Chai, L., Yang, Z., Wang, Q., 2009. Adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 255, 4298-4303.
- Li, T., Liu, M.J., Zhang, X.T., Zhang, H.B., Sha, T., Zhao, Z.W., in press. Improved tolerance of maize (*Zea mays* L.) to heavy metals by colonization of a dark septate endophyte (DSE) *Exophiala pisciphila*. *Science of the Total Environment*.
- Lioi, M.B., Scarfi, M.R., Santoro, A., Barbieri, R., Zeni, O., Salvemini, F.,

- Berardino, D.D., Ursini, M.V., 1998. Cytogenetic damage and induction of pro-oxidant state in human lymphocytes exposed in vitro to glyphosate, vinclozolin, atrazine, and DPX-E9636. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 32, 39-46.
- Liu, C.C., Li, Y.S., Chen, Y.M., Wang, M.K., Chiou, C.S., Yang, C.Y., Lin, Y.A., 2011. Biosorption of chromium, copper and zinc on rice wine processing waste sludge in fixed bed. *Desalination*, 267, 20-24.
- Liu, C.C., Wang, M.K., Chiou, C.S., Li, Y.S., Yang, C.Y., Lin, Y.A., 2009. Biosorption of chromium, copper and zinc by wine-processing waste sludge: Single and multi-component system study. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 386-392.
- Liu, H., Fang, H.H.P., 2002. Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data *Biotechnology and Bioengineering* 80 806-811.
- Maidana, N.I., O'Farrell, I., Lombardo, R.J., Dos Santos Afonso, M., 2005. Short-Term ecological implications of the diversion of a highly polluted lowland river: A case study. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 75, 1176-1184.
- Maine, M.A., Suñe, N., Hadad, H., Sánchez, G., Bonetto, C., 2009. Influence of vegetation on the removal of heavy metals and nutrients in a constructed wetland. *Journal of Environmental Management*, 90, 355-363.
- Malandrino, M., Abollino, O., Buoso, S., Giacomino, A., La Gioia, C., Mentasti, E., 2011. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite. *Chemosphere*, 82, 169-178.
- Marandi, R., Ardejani, F.D., Safaei, M., 2008. Biosorption of lead and zinc ions by *Phanerocheat chrysochlorum* - Research on fixed bed column Mine Water and the Environment, Proceedings, pp. 293-296.
- Mathialagan, T., Viraraghavan, T., 2009. Biosorption of pentachlorophenol from aqueous solutions by a fungal biomass. *Bioresource Technology*, 100, 549-558.
- Mellor, J.W., 1958. Química inorgánica moderna. 6th ed.
- Mendoza, M.L., 1999. State of knowledge of the Corallinales (Rhodophyta) of Tierra del Fuego and the Antarctic Peninsula. *Scientia Marina*, 63, 139-144.
- Miao, D.R., Liu, F., Liu, Y.L., Chen, H.H., 2009. Adsorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions by montmorillonite: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Adsorption Science & Technology*, 27, 785-795.
- Miretzky, P., Muñoz, C., Carrillo-Chavez, A., 2010. Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 101, 2637-2642.
- Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., 1997. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: Effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. *Environmental Science & Technology*, 31, 3588-3592.
- Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., Ramos, A., 2000. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. *Chemosphere*, 40, 103-107.
- Murphy, V., Hughes, H., McLoughlin, P., 2009. Enhancement strategies for Cu(II), Cr(III) and Cr(VI) remediation by a variety of seaweed species. *Journal of Hazardous Materials*, 166 318-326
- Muse, J.O., Carducci, C.N., Stripeikis, J.D., Tudino, M.B., Fernández, F.M., 2006. A link between lead and cadmium kinetic speciation in seawater and

- accumulation by the green alga *Ulva lactuca*. *Environmental Pollution*, 141, 126-130.
- Mustafa, S., Waseem, M., Naeem, A., Shah, K.H., Ahmad, T., 2010. Cd²⁺ ions removal by silica, iron hydroxide and their equimolar mixed oxide from aqueous solution. *Desalination*, 255, 148-153.
- Myers, D., 1991. Surfaces, interfaces, colloids. Principals and applications. VCH, Weinheim, Germany, pp. 39-67.
- Nagpal, U.M.K., Bankar, A.V., Pawar, N.J., Kapadnis, B.P., Zinjarde, S.S., 2010. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of heavy metals by leaf powder of paper mulberry (*Broussonetia papyrifera*). *Water, Air, and Soil Pollution*, 215, 177-188.
- Ormerod, E.C., Newman, A.C.D., 1983. Water sorption on Ca saturated clays: II. Internal and external surfaces of mortmorillonite. *Clay Minerals*, 18, 289-299.
- Orsetti, S., Andrade, E.M., Molina, F.V., 2009. Application of a constrained regularization method to extraction of affinity distributions: Proton and metal binding to humic substances. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336, 377-387.
- Oyarzun, R., Higuera, P., 2005. Minerales, metales, compuestos químicos, y seres vivos: una difícil pero inevitable convivencia. in: http://www.ucm.es/info/crismine/Geologi_Minera/Mineria_toxicidad.htm (Ed.).
- Pagenkopf, G.K., 1978. Introduction to Natural Water Chemistry. Marcel Dekker, N.Y, pp. 162.
- Paradossi, G., Cavalieri, F., Pizzoferrato, L., Liquori, A.M., 1999. A physico-chemical study on the polysaccharide ulvan from hot water extraction of the macroalga *Ulva*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 25, 309-315.
- Paris, C., Hadad, H., Maine, M.A., Suñe, N., 2005. Efficiency of two free floating macrophytes in the adsorption of heavy metals. *Eficiencia de dos macrófitas flotantes libres en la absorción de metales pesados*, 24, 237-244.
- Paschevskaya, N.V., Bolotin, S.N., Sklyar, A.A., Trudnikova, N.M., Bukov, N.N., Panyushkin, V.T., 2006. Binary and ternary complexes of copper(II) with N-phosphonomethylglycine and valine. *Journal of Molecular Liquids*, 126, 89-94.
- Pengzhan, Y., Quanbin, Z., Ning, L., Zuhong, X., Yanmei, W., Zhi'en, L., 2003. Polysaccharides from *Ulva pertusa* (Chlorophyta) and preliminary studies on their antihyperlipidemia activity. *Journal of Applied Phycology*, 15, 21-27.
- Pentari, D., Perdikatsis, V., Katsimicha, D., Kanaki, A., 2009. Sorption properties of low calorific value Greek lignites: Removal of lead, cadmium, zinc and copper ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1017-1021.
- Pessagno, R.C., Torres Sanchez, R.M., Santos Afonso, M.d., 2008. Glyphosate behavior at soil and mineral-water interfaces. *Environmental Pollution*, 153, 53-59.
- Platte, J.A., Marcy, V.M., 1959. Photometric determination of Zinc with Zincón. *Analytical Chemistry* 31, 1226-1228.
- Popov, K., Rönkkömäki, H., Lajunen, L.H.J., 2001. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids: (IUPAC Technical Report). *Pure and*

Applied Chemistry, 73, 1641-1677.

- Puértolas, L., Damásio, J., Barata, C., Soares, A.M.V.M., Prat, N., 2010. Evaluation of side-effects of glyphosate mediated control of giant reed (*Arundo donax*) on the structure and function of a nearby Mediterranean river ecosystem. *Environmental Research*, 110, 556-564.
- Rao, M.M., Ramana, D.K., Sessaiah, K., Wang, M.C., Chien, S.W.C., 2009. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1006-1013.
- Rao, R.A.K., Khan, M.A., 2009. Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetics, thermodynamics and environmental effects. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 332, 121-128.
- Rao, R.A.K., Khan, M.A., Hameed, B.H., 2009. Sorption/desorption studies on some natural minerals for the removal of toxic organic pollutants from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 152, 421-427.
- Ricordel, S., Taha, S., Cisse, I., Dorange, G., 2001. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: Characterization, kinetic study and modeling. *Separation and Purification Technology*, 24, 389-401.
- Rippey, B., Rose, C.L., Douglas, R.W., 2004. A model for lead, zinc, and copper in lakes. *Limnology and Oceanography*, 49, 2256-2264.
- Romeh, A.A., 2010. Phytoremediation of water and soil contaminated with imidacloprid pesticide by plantago major, L. *International Journal of Phytoremediation*, 12, 188-199.
- Ronco, A., Camilión, C., Manassero, M., 2001. Geochemistry of heavy metals in bottom sediments from streams of the western coast of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 23, 89-103.
- Sánchez-Bayo, F., Hyne, R.V., Deseille, K.L., 2010. An amperometric method for the detection of amitrole, glyphosate and its aminomethyl-phosphonic acid metabolite in environmental waters using passive samplers. *Analytica Chimica Acta*, 675, 125-131.
- Sandell, E.B., 1959. Colorimetric determination of trace metals. 3rd ed. Interscience Publishers, New York.
- Sankar, M., Sekaran, G., Sadulla, S., Ramasami, T., 1999. Removal of diazo and triphenylmethane dyes from aqueous solutions through an adsorption process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 337-344.
- Sari, A., Tuzen, M., 2008. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *Journal of Hazardous Materials* 152, 302-308.
- Schiewer, S., Volesky, B., 1995. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 3049-3058.
- SenthilKumar, P., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S.D., Sivanesan, S., 2011. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, 266, 63-71.
- Shahbazi, A., Younesi, H., Badieli, A., in press. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*.
- Sheals, J., Sjöberg, S., Persson, P., 2002. Adsorption of glyphosate on goethite: Molecular characterization of surface complexes. *Environmental Science and Technology*, 36, 3090-3095.

- Shiue, A., Den, W., Kang, Y.H., Hu, S.C., Jou, G.T., Lin, C.H., Hu, V., Lin, S.I., Validation and application of adsorption breakthrough models for the chemical filters used in the make-up air unit (MAU) of a cleanroom. *Building and Environment*, 46, 468-477.
- Smical, A.I., Hotea, V., Oros, V., Juhasz, J., Pop, E., 2008. Studies on transfer and bioaccumulation of heavy metals from soil into lettuce. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7, 609-615.
- Smith, J.M., 1981. Chemical engineering kinetics. MacGraw-Hill, N.Y, pp. 013-22.
- Solari, P., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Stalidis, G.A., 1996. Removal of toxic metal by biosorption onto nonliving sewage sludge. *Separation Science and Technology*, 31 1075-1092.
- Strahler, A.N., Strahler, A.H., 1989. Geografía Física. Ediciones Omega, Barcelona.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. John Wiley & Sons USA.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley & Sons, USA.
- Suñe, N., Sánchez, G., Caffaratti, S., Maine, M.A., 2007. Cadmium and chromium removal kinetics from solution by two aquatic macrophytes. *Environmental Pollution*, 145, 467-473.
- Tarback, E.J., Lutgens, F.K., 1999. Ciencias de la Tierra, una introducción a la geología física. Prentice may, Madrid.
- Valdman, E., Erijman, L., Pessoa, F.L.P., Leite, S.G.F., 2001. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. . *Process Biochemistry*, 36, 869–873.
- Valdman, E., Leite, S.G.F., 2000. Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess Engineering*, 22, 171-173.
- Vera, M.S., Lagomarsino, L., Sylvester, M., Perez, G.L., Rodriguez, P., Mugni, H., Sinistro, R., Ferraro, M., Bonetto, C., Zagarese, H., Pizarro, H., 2010. New evidences of Roundup (glyphosate formulation) impact on the periphyton community and the water quality of freshwater ecosystems. *Ecotoxicology*, 19, 710-721.
- Vieira, D.M., da Costa, A.C.C., Henriques, C.A., Cardoso, V.L., de Franca, F.P., 2007. Biosorption of lead by the brown seaweed *Sargassum filipendula* - batch and continuous pilot studies. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10, 368-375.
- Villar, C.A., Stripeikis, J., D'Huicque, L., Tudino, M., Bonetto, C., 2002. Concentration and transport of particulate nutrients and metals in the Lower Paraná River during extreme flooding. *Archiv fur Hydrobiologie*, 153, 273-286.
- Volesky, B., 1990. Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton, FL. .
- Volesky, B., 2003. Sorption and Biosorption. . BV-Sorbex Inc., Quebec, Canada.
- Volesky, B., Holan, Z.R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, 11, 235-250.
- Vullo, D.L., Ceretti, H.M., Daniel, M.A., Ramírez, S.A.M., Zalts, A., 2008. Cadmium, zinc and copper biosorption mediated by *Pseudomonas veronii* 2E. *Bioresource Technology*, 99, 5574-5581.
- Wang, X.S., Li, Z.Z., 2009. Competitive adsorption of nickel and copper ions from aqueous solution using nonliving biomass of the marine brown alga *Laminaria japonica*. *Clean-Soil Air Water*, 37, 663-668.

- Worms, I., Simon, D.F., Hassler, C.S., Wilkinson, K.J., 2006. Bioavailability of trace metals to aquatic microorganisms: importance of chemical, biological and physical processes on biouptake. *Biochimie*, 88, 1721-1731.
- Zhu, Y., Zhang, F., Tong, C., Liu, W., 1999. Determination of glyphosate by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 850, 297-301.
- Zobiole, L.H.S., Kremer, R.J., Oliveira, R.S., Constantin, J., 2011. Glyphosate affects micro-organisms in rhizospheres of glyphosate-resistant soybeans. *Journal of Applied Microbiology*, 110, 118-127.