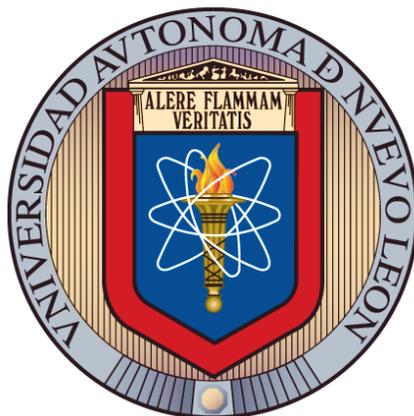


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**REMOCIÓN DE Cr(VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR BIOMASA DE
Spirulina maxima EN UN PROCESO EN LOTE**

POR

MARÍA DE LOS ÁNGELES GARCÍA HERNÁNDEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en

Procesos Sustentables

Julio, 2014

**REMOCIÓN DE Cr(VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR BIOMASA DE
Spirulina maxima EN UN PROCESO EN LOTE**

Aprobación de la tesis

Directora de Tesis
Dra. María Teresa Garza González

Co-Director de Tesis
Dr. Refugio Bernardo García Reyes

Revisor
Dr. Eduardo Soto Regalado

Revisor
Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova

Revisor
Dr. José Ángel Loredó Medrano

Subdirectora de Estudios de Posgrado
Dra. María Araceli Hernández Ramírez

RESUMEN

María de los Ángeles García Hernández Fecha de graduación: **Junio 2014**

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: REMOCIÓN DE Cr(VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR BIOMASA DE *Spirulina maxima* EN UN PROCESO EN LOTE

Número de páginas: 132

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Área de estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método del estudio: En el presente trabajo de investigación, se evalúa la capacidad de la cianobacteria *Spirulina maxima* para la remoción de Cr(VI) en medio acuoso. Inicialmente, se caracterizó la biomasa para conocer sus propiedades superficiales, mediante la determinación del punto de carga cero, los sitios ácidos y básicos totales, así como la identificación de los grupos funcionales presentes en su estructura por espectroscopia de FTIR. Se realizaron pruebas de remoción en lote variando diversos factores, como son: pH, dosis de biomasa, tiempo de contacto y concentración inicial de Cr(VI), para establecer las condiciones que favorecen la eliminación del metal. Se realizaron los estudios cinéticos con dichas condiciones y se encontró que los datos se ajustan a un modelo de pseudo segundo orden. Se cuantificó la concentración de Cr(VI) y de cromo total en el medio posterior al proceso de remoción, para determinar por diferencia de ambos la cantidad de Cr(III) presente en la solución.

Contribuciones y Conclusiones: Las pruebas realizadas indican que el proceso de remoción de Cr(VI) se lleva a cabo mediante un mecanismo aparente de biosorción acoplada a la bio-reducción, siendo la reducción de Cr(VI) a Cr(III) dominante en el proceso. Es por ello, que dicha investigación se plantea determinar la capacidad reductora de la biomasa de *Spirulina maxima*, al obtenerse como resultado su gran potencial como agente reductor, cuyo valor es de 277.46 mg g⁻¹. Las pruebas de desorción indican la imposibilidad de regenerar el biosorbente, debido a su degradación por la basicidad y acidez de los eluentes utilizados. Finalmente, se realizaron pruebas de remoción de Cr(III), encontrando una capacidad de adsorción de 15.20 mg g⁻¹. Se encontró que el modelo de Langmuir describe mejor los datos de equilibrio del proceso, y el modelo de pseudo primer orden proporcionó el mejor ajuste a los datos cinéticos experimentales. Por lo tanto, la biomasa de *Spirulina maxima*, es una alternativa como material reductor de Cr(VI), generando como producto un material de baja toxicidad como el Cr(III).

FIRMA DEL ASESOR: _____

DEDICATORIA

A Dios:

por guiar mis pasos y fortalecer mi espíritu en todo momento.

A mi hija:

María Sarahí González García

por ser mi inspiración, la razón de mi lucha y esfuerzo.

A mi esposo:

Humberto Julián González Peralta

por tu amor, confianza y apoyo incondicional

A mi padre:

Antonio García Hernández

por enseñarme con tu ejemplo el valor del trabajo y la responsabilidad

CON TODO MI AMOR, PARA USTEDES...

AGRADECIMIENTOS

Con todo mi respeto y admiración, agradezco:

A la Dra. Ma. Teresa Garza González, por permitirme ser parte de su grupo de estudiantes, por su ejemplo de vocación, paciencia, profesionalismo y especialmente por su calidez humana.

Al Dr. R. Bernardo García Reyes, por su valiosa contribución al proyecto con sus conocimientos, tiempo y apoyo.

A mi comité tutorial, los Doctores Eduardo Soto Regalado, José Ángel Loredo Medrano y Felipe de Jesús Cerino Córdova, por enriquecer la tesis con sus comentarios.

Al Dr. J. Jacobo Ruíz Valdés, coordinador del posgrado, por su accesibilidad, cordialidad y disposición en todo momento. A los Doctores, Ángel Martínez Hernández, Oscar F. Huerta Guevara y la Maestra Adriana Liñán, por sus enseñanzas y apoyo.

A Jonathan Valentín, gracias por tu amistad, solidaridad y confianza. A Karina Navarro, por su amabilidad y espíritu de servicio. A Jonathan Ramírez, gracias por ser parte de este proyecto y a cada uno de mis compañeros que formaron parte de este viaje.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, por brindar su apoyo a estudiantes con deseos de superación y al CONACYT por el apoyo económico otorgado.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN.....	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTOS	v
TABLA DE CONTENIDO	vi
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	xiii
Capítulo 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Metales pesados.....	1
1.2 Técnicas de remoción de metales pesados tóxicos en efluentes.....	3
1.3 Biomateriales.....	4
Capítulo 2	8
ANTECEDENTES.....	8
2.1 Cromo.....	8
2.1.1 Cromo hexavalente	10
2.1.2 Cromo trivalente	12
2.1.3 Marco legal de cromo	15
2.2 <i>Spirulina maxima</i>	16
2.2.1 Composición química de <i>Spirulina maxima</i>	18
2.2.2 Pared celular	19
2.3 Remoción de Cr(VI) por biomateriales.....	23
2.3.1 Mecanismos de biosorción de Cr(VI).....	27
2.3.2 Mecanismos de biosorción de Cr(III)	31
2.3.3 Factores que influyen en la remoción de Cr(VI).....	32
2.3.3 Cinética de biosorción	39
2.3.3.1 Pseudo-primer orden o modelo cinético Lagergren	39
2.3.3.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden.....	40
2.3.3.3 Modelo basado en la reacción de reducción	42

2.3.4 Isotermas de adsorción	44
2.3.4.1 Modelo de Langmuir	44
2.3.4.2 Modelo de Freundlich	45
2.3 Hipótesis	47
2.4 Objetivo general	47
2.6 Objetivos específicos	47
Capítulo 3	48
3.1 Caracterización de la biomasa de <i>Spirulina maxima</i>	48
3.1.1 Titulaciones ácido-base.....	48
3.1.2 Determinación del punto de carga cero (PCC).....	50
3.1.3 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier.....	52
3.1.4 Análisis elemental	54
3.2 Experimentos de remoción de Cr(VI)	54
3.2.1 Preparación de solución sintética de Cr(VI).....	54
3.2.2 Efecto del pH.....	55
3.2.3 Efecto de la dosis de biomasa de <i>Spirulina maxima</i>	55
3.2.4 Efecto del tiempo de contacto	56
3.2.5 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI)	56
3.2.6 Cinética de remoción de Cr(VI).....	57
3.2.8 Análisis de Cr(VI)	58
3.2.8.1 Curva de calibración.....	58
3.2.8.2 Método colorimétrico (Reacción óxido-reducción).....	59
3.2.8.3 Análisis de Cromo total	61
3.3 Pruebas de adsorción/desorción.....	61
3.3.1 Carbono orgánico total (COT)	62
3.4 Determinación de la capacidad de reducción	63
3.5 Estudio de remoción de Cr(III).....	64
3.5.1 Preparación de soluciones sintéticas de Cr(III).....	64
3.5.2 Determinación de las condiciones experimentales.....	64
3.5.3 Estudio cinético de Cr(III).....	65
3.5.4 Isoterma de adsorción de Cr(III)	65
3.5.5 Análisis de Cr(III)	66

3.6 Disposición de los residuos generados.....	66
Capítulo 4	67
Resultados y discusión.....	67
4.1 Caracterización del material biosorbente	67
4.1.1 Determinación de sitios ácidos y básicos totales y del pH_{pcc}	67
4.1.2 Análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	69
4.1.3 Análisis elemental	71
4.2 Estudios de biosorción de Cr(VI)	72
4.2.1 Efecto del pH.....	72
4.2.2 Efecto de la dosis de biomasa	74
4.2.3 Efecto del tiempo de contacto	76
4.2.4 Efecto de la concentración inicial	78
4.2.5 Cinética de adsorción de Cr(VI).....	81
4.3 Capacidad reductora de <i>Spirulina maxima</i>	86
4.4. Espectro de Infrarrojo después de la remoción de Cr(VI).....	87
4.5 Estudios de desorción.....	89
4.5.1 Determinación de Carbono Orgánico Total (COT)	90
4.5.2 Espectros FTIR de <i>Spirulina maxima</i> tratada con diversos eluentes	92
4.6 Estudios de remoción de Cr(III).....	94
4.6.1 Cinética de adsorción de Cr(III)	94
4.4.2 Isoterma de adsorción	99
Capítulo 5	102
CONCLUSIONES.....	102
Capítulo 6	104
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Metales pesados utilizados en industrias	1
Tabla 2	Efectos nocivos a la salud por metales pesados tóxicos	2
Tabla 3	Biomاسas utilizadas en la remoción de Cr(VI)	6
Tabla 4	Propiedades fisicoquímicas del cromo	8
Tabla 5	Composición química de <i>S. platensis</i> y <i>S. maxima</i> , cultivadas en laboratorio y en estanques abiertos	19
Tabla 6	Grupos funcionales y clases de compuestos representativos en biomاسas	22
Tabla 7	Estudios de biosorción y reducción de Cr(VI) por diversos materiales biológicos	30
Tabla 8	Condiciones experimentales para la determinación del punto de carga cero (pH_{pcc})	51
Tabla 9	Grupos funcionales característicos de biomاسas y sus absorciones fundamentales en infrarrojo	53
Tabla 10	Volúmenes de concentración estándar para la determinación de la curva de calibración por UV-Vis.	58
Tabla 11	Condiciones experimentales de las pruebas de adsorción-desorción de cromo	62
Tabla 12	Resultados obtenidos en la determinación de sitios ácidos y básico totales	67
Tabla 13	Análisis elemental de <i>Spirulina maxima</i> nativa	71
Tabla 14	Estudios de biosorción de Cr(VI) mediante la reducción a Cr(III), a partir de algas y cianobacterias	83
Tabla 15	Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, en la remoción de Cr(VI) por biomasa de <i>Spirulina maxima</i> entre otras	85

Tabla 16	Resultados de adsorción-desorción de cromo con diversas concentraciones de eluentes	90
Tabla 17	Resultados de carbono orgánico total (COT) de las muestras de desorción y blancos	91
Tabla 18	Resultados experimentales de la biosorción de Cr(III) por biomasa de <i>Spirulina maxima</i>	95
Tabla 19	Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, en la biosorción de Cr(III) por <i>Spirulina maxima</i> y diversos tipos de biomasas	98
Tabla 20	Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich en la remoción de Cr(III) por <i>Spirulina maxima</i> y diversas biomasas	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estructura de colorantes premetalizados con cromo: a) Azul ácido 158 (Azul palatín sólido GGN), b) Azul rojo 180 (Rojo Neolan R).	9
Figura 2	Diagrama de especiación de Cr(VI) a una concentración de 100 mg L ⁻¹ .	11
Figura 3	Diagrama de especiación de Cr(III) a concentración de 50 mg L ⁻¹	13
Figura 4	Estructura del peptidoglucano	21
Figura 5	Mecanismos de biosorción de Cr(VI) por biomateriales.	28
Figura 6	Curva de calibración para la determinación de Cr(VI) por UV-Vis.	60
Figura 7	Distribución de la carga superficial neta y el valor de pH _{PCC} de <i>Spirulina maxima</i>	68
Figura 8	Espectro FTIR de biomasa de <i>Spirulina maxima</i> nativa.	70
Figura 9	Efecto del pH en la biosorción de Cr(VI).	72
Figura 10	Efecto de la dosis de biomasa en la biosorción de Cr(VI)	75
Figura 11	Efecto del tiempo de contacto en la biosorción de Cr(VI)	77
Figura 12	Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) en la biosorción de Cr(VI)	79
Figura 13	Cinética de remoción de Cr(VI) por biomasa de <i>Spirulina maxima</i> .	81
Figura 14	Cinética de adsorción de Cr(VI) por biomasa de <i>Spirulina maxima</i>	84

Figura 15	Capacidad reductora de la biomasa de <i>Spirulina maxima</i>	85
Figura 16	Comparación de espectros FTIR, antes y después de la remoción de Cr(VI)	88
Figura 17	Espectro FTIR de <i>Spirulina maxima</i> nativa comparada con los espectros resultantes después de su tratamiento con diversos eluentes	93
Figura 18	Cinética de adsorción de Cr(III) por biomasa de <i>Spirulina maxima</i>	96
Figura 19	Cinética de adsorción de Cr(III) por biomasa de <i>Spirulina maxima</i> , ajustada a los modelos cinéticos	97
Figura 20	Condiciones experimentales para la isoterma de biosorción de Cr(III)	99

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

ATR-FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier con ATR
Cr(VI)	Cromo hexavalente
Cr(III)	Cromo trivalente
C_e	Concentración en el equilibrio, mg L^{-1}
h	horas
g	gramos
K_L	Constante de Langmuir, L mg^{-1}
K_F	Constante de Freundlich, $\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
K_1	Constante de velocidad de pseudo primer orden, min^{-1}
K_2	Constante de velocidad de pseudo segundo orden, $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
L^{-1}	Litros
mg	miligramos
mL	mililitros
μg	microgramos
μm	micrómetros
mEq	miliequivalentes
M	Molaridad
n	Factor de heterogeneidad de Freundlich
N	Normalidad
pH_{pcc}	pH del punto de carga cero
q	Capacidad de adsorción, mg g^{-1}
q^*	Capacidad reductora, mg g^{-1}
q_e	Capacidad de adsorción experimental, mg g^{-1}
q_c	Capacidad de adsorción calculada, mg g^{-1}
q_{max}	Capacidad máxima de adsorción, mg g^{-1}
rpm	Revoluciones por minuto
$[\text{Cr(VI)}]_0$	Concentración inicial de cromo hexavalente, mg L^{-1}
$[\text{Cr(VI)}]_f$	Concentración final de cromo hexavalente, mg L^{-1}
$[\text{Cr total}]_f$	Concentración final de cromo total, mg L^{-1}
$[\text{Cr(VI)}]_d$	Concentración de Cr(VI) desorbido, mg L^{-1}
$[\text{Cr(III)}]_d$	Concentración de Cr(VI) desorbido, mg L^{-1}
$[\text{Cr}]_R$	Concentración de cromo residual, mg L^{-1}
V_a	Volumen de NaOH, mL
V_b	Volumen de NaOH (blanco), mL
V	Volumen, mL

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Metales pesados

La contaminación del agua por metales pesados es uno de los problemas ambientales más importantes hoy en día [1]. Estos contaminantes son introducidos ampliamente en los sistemas acuáticos como resultado de diversos procesos industriales (Tabla1), provocando la generación de grandes cantidades de efluentes contaminados con un alto nivel de metales pesados tóxicos, los cuáles persisten en la naturaleza al no ser ni química ni biológicamente degradables [2].

TABLA I
METALES PESADOS UTILIZADOS EN INDUSTRIAS [3].

Fuente de la Industria	Zn	As	Cr	Pb	Fe	Cd	Hg	Ni	Al
Automóvil	X		X	X	X	X		X	
Refinación de petróleo	X	X	X	X	X			X	
Papel	X		X	X			X	X	
Textil			X		X				
Acero	X	X	X	X	X	X		X	
Productos químicos orgánicos	X	X	X	X	X	X	X		X
Productos químicos inorgánicos	X	X	X	X	X	X	X		X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Plásticos y sintéticos					X				
Cuero curtido y acabado			X						
Vidrio		X							
Minería									
Energía nuclear									
Laminado de metal	X		X			X			

Los metales pesados son clasificados en tres grupos de acuerdo con Wang *et al.*, 2006:

1. Metales tóxicos: Cr, Hg, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn.
2. Metales preciosos: Pt, Pd, Ag, Au, Ru.
3. Radionucleótidos: U, Th, Ra, Am.

Desde el punto de vista de los impactos en la salud humana, cada metal provoca diferentes efectos y síntomas como se muestra en la tabla 2.

TABLA II
EFFECTOS NOCIVOS A LA SALUD POR METALES PESADOS TOXICOS

Metal tóxico	Efectos a la salud	Referencia
Zinc	Irritabilidad, rigidez muscular, pérdida de apetito y náuseas.	[4]
Cromo	Cáncer del tracto digestivo y pulmones, esterilidad, daños en la piel, vómito, diarrea.	[5]
Manganeso	Neurotoxicidad, niveles bajos de hemoglobina y acumulación gastrointestinal.	[6]
Plomo	Anemia, encefalopatía, hepatitis y síndrome nefrítico.	[7]
Cobre	Acumulación cerebral, piel, hígado, páncreas y miocardio, daño renal y anemia.	[8][9]
Cadmio	Cáncer, daño renal, destrucción de la membrana mucosa, vómitos, diarrea.	[10]
Mercurio	Deterioro del sistema nervioso.	[11]
Níquel	Problemas pulmonares, renales y gastrointestinales, fibrosis pulmonar.	[12]

El cromo presenta diferentes estados de oxidación, y es el Cr(VI) aquél que presenta el más alto nivel de toxicidad y el principal causante de enfermedades peligrosas en los seres vivos.

1.2 Técnicas de remoción de metales pesados tóxicos en efluentes

Diversos tratamientos tecnológicos son utilizados para la remoción de metales pesados tóxicos de aguas residuales, muchos de los cuáles resultan altamente costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración del metal es baja. Las técnicas utilizadas incluyen: reducción seguida por la adsorción a partir de adsorbentes mixtos con gran selectividad, intercambio de iones, coagulación química y electroquímica, ósmosis inversa, etc.

La precipitación química y el tratamiento electroquímico, por ejemplo, son ineficaces especialmente cuando la concentración de iones metálicos en solución acuosa es de 1 a 100 mg L⁻¹, produciendo en algunos casos, una gran cantidad de lodos tóxicos difíciles de tratar. El intercambio de iones y los sistemas con membranas, son extremadamente costosos cuando el tratamiento es para una gran cantidad de agua y aguas residuales que contienen metales pesados en baja concentración [1].

En general, la adsorción es la técnica más eficaz y versátil para la eliminación de metales pesados incluso en concentraciones muy bajas. Sin embargo, el alto precio de los adsorbentes (e.g. carbón activado) es considerado como el principal obstáculo para su aplicación industrial.

Por esta razón, los estudios de adsorción de metales pesados han sido enfocados hacia los materiales naturales que están disponibles en grandes cantidades, así como ciertos productos de desecho de operaciones industriales y agrícolas [13].

1.3 Biomateriales

La aplicación de la biotecnología en el tratamiento de aguas residuales contaminadas por metales pesados tóxicos, se ha convertido en un tema central actualmente. La utilización de una gran diversidad de microorganismos así como de residuos agrícolas capaces de remover estos contaminantes, provee una nueva alternativa de solución.

Bacterias, hongos, levaduras, algas, cianobacterias y residuos agroindustriales, entre otros, son algunos de los biomateriales mayormente aplicados en el tratamiento de efluentes debido a su capacidad de secuestrar iones metálicos disueltos, bajo costo y disponibilidad [1].

a. Algas

Las algas ofrecen diversas ventajas para la remoción de metales, debido a que contienen muchos sitios poli funcionales de unión para complejos metálicos en su superficie, ya sean especies aniónicas o catiónicas [11]. En este proceso, se destacan las algas pardas debido al contenido de ácido algínico y fucoidina de su pared celular [13]. El ácido algínico posee grupos funcionales ácidos, tales como, carboxílicos y sulfanatos en un pH cercano a 2 [11].

b. Hongos y levaduras

Las células de hongos, ya sean vivas o muertas, poseen una gran capacidad de adsorción de metales tóxicos de aguas y aguas residuales. Además, se ha reportado que acumulan metales como cadmio, mercurio, plomo y cromo, en cantidades sustanciales [3]. Su pared celular es rica en

polisacáridos y glicoproteínas, los cuáles poseen diversos grupos funcionales tales como: amino, imidazol, fosfato, tiol e hidroxilo, facilitando el enlace con iones metálicos [11]. Los hongos y las levaduras pueden ser cultivados usando técnicas no muy sofisticadas de fermentación y medio de cultivo de bajo costo [3].

c. Bacterias

El uso de bacterias es un campo en rápido crecimiento en el tratamiento de efluentes con metales, debido a la gran heterogeneidad existente de las especies bacterianas, en relación al número de sitios de enlace en la superficie, la fuerza de unión para diferentes iones y los diferentes mecanismos de biosorción. En este grupo podemos incluir a las cianobacterias, ya que al igual que las bacterias gram positivas, su pared celular se compone principalmente de peptidoglucano, que consiste en cadenas lineales de disacáridos N-acetilglucosamina y ácido 1, 4-N-acetilmurámico, con cadenas peptídicas. Los fosfodiéster del ácido teicoico, los grupos carboxilo del ácido teicurónico así como los grupos amino presentes, contribuyen a la capacidad de intercambio iónico de la pared celular [14].

d. Residuos agroindustriales

Los residuos agrícolas son precursores disponibles para la producción de carbón activado, debido a su bajo contenido de cenizas y a su dureza favorable. El carbón activado es conocido como un adsorbente ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, pero con una

producción de alto costo. Debido a su abundancia, los desechos agrícolas tienen escaso valor económico; además, su deposición actual crea una degradación ambiental significativa. Los residuos derivados de la producción de cereales como el arroz, café, soja, maíz, etc., son los más utilizados [15][16].

TABLA III
BIOMASAS UTILIZADAS EN LA REMOCIÓN DE Cr(VI) [17]

Bacteria/ cianobacteria	q (mg g ⁻¹)	Alga	q (mg g ⁻¹)	Hongo	q (mg g ⁻¹)
<i>A. caviae</i>	288.44	<i>C. vulgaris</i>	79.3	<i>A. niger</i>	117.3
<i>B. circulans</i>	34.5	<i>L. japonica</i>	59.35	<i>C. versicolor</i>	62.89
<i>B. licheniformis</i>	69.35	<i>Padina</i> (alga café)	54.6	<i>Fusarium sp</i>	50.25
<i>Chroococcus</i> <i>sp. HH-11</i>	21.36	<i>Sargassum sp.</i>	68.94	<i>M. hiemalis</i>	53.5
<i>E. coli ASU 7</i>	64.36	<i>S. oblicuus</i>	58.8	<i>P. purpurogenum</i>	40
<i>N. muscorum</i>	22.92	<i>S. siliquosum</i>	66.4	<i>R. arrhizus</i>	78
<i>O. anthropi</i>	86.2	<i>C. reinhardtii</i>	21.2	<i>R. nigricans</i>	49.81
<i>S. platensis</i>	140	<i>S. condensata</i>	14.82	<i>S. cerevisiae</i>	32.6

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de capacidad de adsorción cuando se utilizaron diferentes materiales adsorbentes en la remoción de cromo hexavalente. Se puede observar que la capacidad de adsorción resultante con los diferentes microorganismos empleados son variadas, con valores desde 14.82 mg g⁻¹ hasta 288.44 mg g⁻¹. La cianobacteria *Spirulina platensis*, por ejemplo, presentó la segunda capacidad de adsorción más alta de 140 mg g⁻¹, biomasa similar a la estudiada en el presente trabajo.

La capacidad de estos materiales para acumular metales, se ha estudiado desde un punto de vista toxicológico, dependiendo si la biomasa utilizada está viva o muerta. El proceso de remoción con biomasa viva se denomina “bioacumulación”, y presenta el inconveniente de que la toxicidad del metal puede conducir a un envenenamiento e inactividad de la misma. Si esto no ocurre, presenta la ventaja de que los mecanismos metabólicos de captación, también contribuyen a la eliminación [16].

Por otro lado, el uso de biomasa muerta presenta ciertas ventajas sobre la bioacumulación, ya que no es necesaria la adición de nutrientes y la biomasa es inmune a la toxicidad o a las condiciones adversas de operación, además de que se puede llevar a cabo la regeneración del biomaterial más fácilmente.

La remoción de metales pesados en estos biomateriales, se atribuye a los compuestos orgánicos que constituyen su estructura y son principalmente proteínas, carbohidratos y compuestos fenólicos, ya que contienen grupos funcionales (carboxílicos, hidroxilos, aminos, etc.) capaces de unirse a los iones metálicos.

El uso de las cianobacterias en la remoción de metales ha sido muy poco estudiado, y no se encontraron reportes del uso de ***Spirulina maxima*** en dicha aplicación.

En base a lo anterior, el presente trabajo propone el uso de la cianobacteria de ***Spirulina maxima*** para la remoción de Cr(VI) presente en soluciones acuosas, al ser este último, un contaminante altamente tóxico y ampliamente utilizado en procesos industriales.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 Cromo

El cromo es el séptimo elemento más abundante en la tierra y es clasificado como un metal pesado de la primera serie de los metales de transición, lo cual define sus principales propiedades químicas y bioquímicas (Tabla 4) [18].

TABLA IV

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL CROMO

Símbolo químico	Cr
Número atómico	24
Peso atómico	51.996 g
Densidad	7.19 g/cm ³ a 20 °C
Punto de ebullición	2672 °C
Punto de fusión	1857 °C
Solubilidad	H ₂ SO ₄ y HCl diluidos

Como consecuencia de diversas actividades humanas, la cantidad de cromo presente en los ecosistemas acuáticos y terrestres ha ido en aumento, de aquí el interés por conocer el origen de la especiación del cromo.

Los estados de oxidación que presenta el cromo son: -2; 0; +2; +3; +6, siendo los últimos, los más abundantes en la naturaleza. El Cr(III) y Cr(VI) difieren de manera significativa en carga, propiedades fisicoquímicas, así como en su reactividad química y bioquímica [19].

En la industria, el cromo es utilizado principalmente en tres áreas:

1. Metalúrgica
2. Química
3. Elaboración de metales refractarios.

En la metalurgia, el cromo es un componente importante de los aceros inoxidables y diversas aleaciones de metales. En ortopedia clínica, las prótesis de articulaciones de metal hechas de aleaciones de cromo son ampliamente utilizadas.

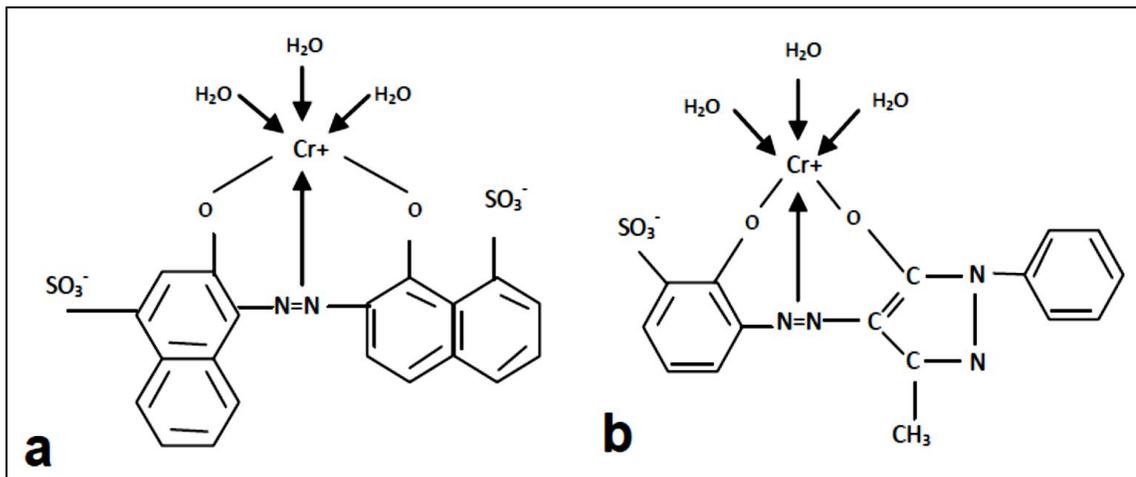


Figura 1. Estructura de colorantes premetalizados con cromo: a) Azul ácido 158 (Azul palatín sólido GGN), b) Azul rojo 180 (Rojo Neolan R).

En la industria química se utiliza cromo principalmente en: cromado, curtido de cuero, tratamientos para madera y en la industria textil para la elaboración de pigmentos o pinturas (Fig. 1).

Los usos refractarios de cromo incluyen ladrillos refractarios de magnesita/cromo para revestimiento interior de hornos metalúrgicos y cromita granular para varias otras aplicaciones resistentes al calor [20].

La presencia y concentración de las formas de cromo en la descarga de efluentes, dependen principalmente de los compuestos utilizados en los procesos tecnológicos y los efectos del cromo sobre la salud se relacionan principalmente con el estado de valencia del metal en el momento de la exposición y de la solubilidad del compuesto del que se trate [19].

2.1.1 Cromo hexavalente

El Cr(VI) es considerado como un compuesto altamente tóxico debido a su capacidad para oxidar otras especies, ejerciendo efectos tóxicos en sistemas biológicos, por la formación de radicales libres durante la reducción de Cr(VI) a Cr(III) producido dentro de la célula.

Se ha encontrado que la exposición ocupacional a especies de Cr(VI) conduce a una variedad de problemas clínicos. La inhalación y la retención de materiales que contienen Cr(VI) pueden causar cáncer, perforación del tabique nasal, asma, bronquitis, neumonitis, inflamación de la laringe y el hígado, e incrementa la incidencia del carcinoma broncogénico. En contacto con la piel, las especies de Cr(VI) pueden inducir a alergias de la piel, dermatitis, necrosis y corrosión dérmica [20].

Los cromatos y dicromatos son agentes oxidantes potenciales en medio ácido e inestables en presencia de donadores de electrones, reduciéndose de Cr(VI) a Cr(III). Se ha reportado que, el cromato (CrO_4^{2-}) es la especie prevalente de Cr(VI) en ambientes acuáticos naturales, y es el contaminante principal proveniente de las industrias relacionadas con cromo [21]. Las

principales fuentes de cromo (VI) son curtiduría, pintura, tinte, y las industrias de fabricación de aluminio.

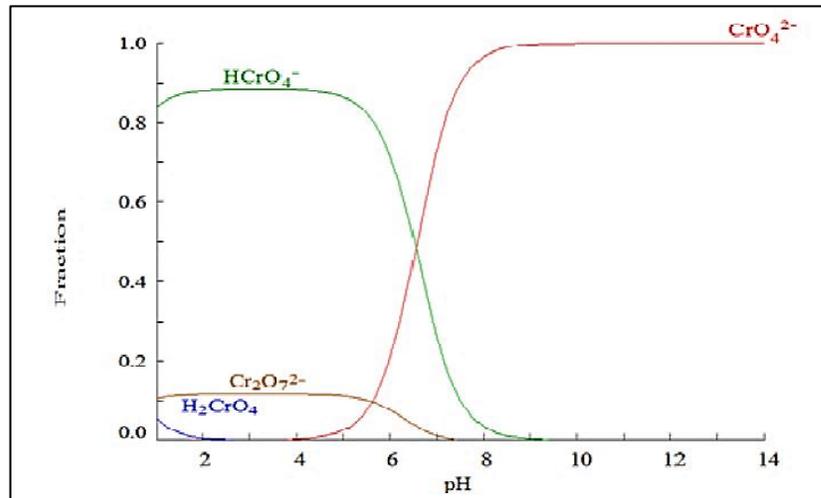


Figura 2. Diagrama de especiación de Cr(VI) a una concentración de 100 mg L⁻¹.

Las diversas especies formadas por el Cr(VI) y sus proporciones relativas, dependen del pH y de la concentración de cromo total [18]. Dentro del rango normal de pH (4-7) en aguas naturales, los iones CrO_4^{2-} , HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, son las formas esperadas, tal como se muestra en la figura 2.

La especie predominante a un $\text{pH} \leq 1$ es el ácido crómico (H_2CrO_4), a un pH entre 1 y 6 predominan el ion hidrógeno cromato (HCrO_4^-) e ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dependiendo de la concentración del soluto en solución, y el ion cromato CrO_4^{2-} domina a $\text{pH} > 6$. El ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) es un dímero del ion hidrógeno cromato HCrO_4^- , el cual se forma cuando la concentración de cromo excede aproximadamente a 1 g L^{-1} . [22][23][24].

La movilidad y biodisponibilidad del Cr(VI) dependen fundamentalmente de sus especies químicas, trióxido de cromo, cromatos y dicromatos (CrO_3 , CrO_4^{2-} , HCrO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Por lo tanto, se requiere un conocimiento detallado de cada especie y no el nivel de Cr total para evaluar adecuadamente la fisiología y toxicología de los efectos del Cr(VI), sus transformaciones químicas en el agua, el suelo y la atmósfera, así como su distribución y transporte en el medio ambiente.

2.1.2 Cromo trivalente

El Cr(III) es considerado como un elemento traza, esencial para el correcto funcionamiento de los organismos vivos. Se ha reportado como responsable en el control de glucosa y el metabolismo de lípidos en los mamíferos [25]. Esta hipótesis fue apoyada por el descubrimiento del llamado factor de tolerancia a la glucosa que contiene Cr(III), ácido nicotínico, glicina, ácido glutámico y cisteína [26]. Es la forma más estable en sistemas biológicos, no penetra fácilmente las membranas biológicas y pareciera que el transporte de compuestos específicos de cromo está estrictamente regulado por el organismo.

Los iones de Cr(III) tienden a formar compuestos coordinados con una velocidad de reacción muy baja. Ese ritmo lento sugiere que el cromo podría ejercer una función estructural en lugar de un sitio activo de una enzima, lo que explica que no hay enzimas que contienen cromo, como ya ha sido identificado [27].

La presencia, concentración y formas del Cr(III) en un comportamiento dado en el ambiente, depende de diferentes procesos físicos, tales como hidrólisis, formación de complejos, reacciones redox y adsorción química. Dependiendo del valor del pH de la solución, las especies de Cr(III) pueden tomar la forma de cromo trivalente hidratado ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) y complejos hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ o $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$) [28], como se puede observar en la figura 3.

A diferencia del Cr(VI), las especies de Cr(III) normalmente llevan cargas eléctricas positivas y, por lo tanto, pueden ser fácilmente adsorbidas sobre partículas sólidas cargadas negativamente [29][30].

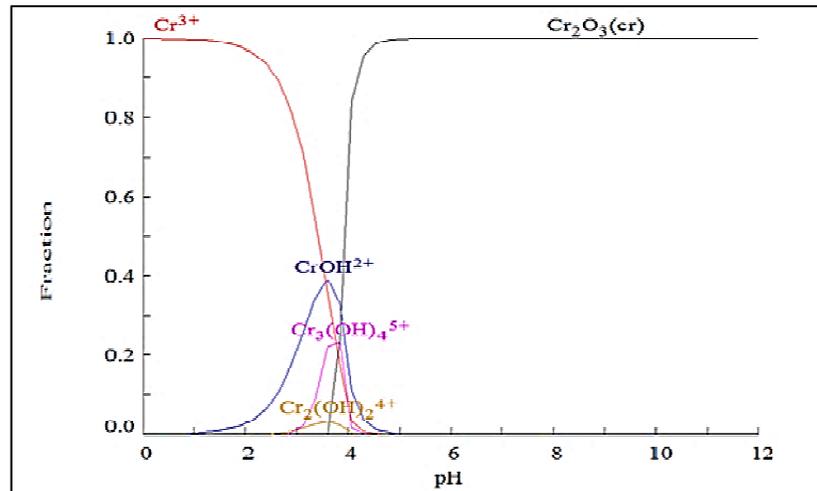
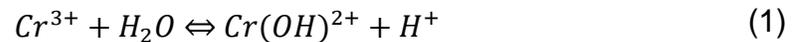


Figura 3. Diagrama de especiación de Cr(III) a concentración de 50 mg L^{-1} .

A valores de pH mayores a 5 el Cr(III) aparece en forma de una fase sólida constituida 100% por Cr_2O_3 . Es la diferencia de solubilidad lo que favorece la movilidad del Cr(VI) en comparación con el Cr(III).

Es bien sabido que los cationes de Cr(III) en el agua pueden someterse a reacciones de hidrólisis y/o de complejación, la magnitud de ello dependerá principalmente de la concentración de Cr(III), pH, y del tipo de aniones presentes en la solución. La hidrólisis simple del Cr(III) puede ser escrita como sigue:



Esta reacción genera cationes divalentes $Cr(OH)^{2+}$ y protones que contribuyen al aumento de la acidez de las soluciones de Cr(III). La participación de los protones en la reacción, pueden dar lugar a interpretaciones incorrectas de los cambios de pH en el sistema. Un ejemplo, si el Cr(III) está siendo retenido por la biomasa, la reacción transcurre hacia la izquierda, conduciendo al agotamiento de protones y al aumento del pH de la solución. En contraste, si el $Cr(OH)^{2+}$ se adsorbe sobre la biomasa, la reacción transcurre de forma natural a la derecha y la solución se hace más ácida. Sin embargo, el pH de una solución también puede cambiar debido a la liberación y/o captación de protones en la biomasa.

Además de la hidrólisis, los cationes de Cr(III) pueden someterse a la reacciones de complejación con aniones [31]. La eliminación del metal de la solución, puede tener lugar mediante la formación de complejos en la superficie celular después de la interacción entre el metal y los grupos activos. Los metales pueden ser adsorbidos o complejados por grupos carboxilos presentes en polisacáridos microbianos y otros polímeros [32].

2.1.3 Marco legal de cromo

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA, por sus siglas en inglés) ha establecido un promedio ponderado de tiempo de 8 horas con límite de exposición de $5 \mu\text{g}$ de Cr(VI) por m^3 de aire. Esta es una reducción considerable del límite anterior de exposición permisible de $52 \mu\text{g m}^{-3}$ [33]. Para los compuestos de Cr(II) y Cr(III), el límite de exposición permisible es un tiempo promedio de 8 horas de $500 \mu\text{g}$ por m^3 de Cr y para el metal de cromo y para los compuestos insolubles es $1000 \mu\text{g}$ por m^3 de Cr [34].

Por su parte, el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH, por sus siglas en inglés) ha recomendado un límite de exposición de 10 horas para todos los compuestos de Cr(VI) ($1 \mu\text{g m}^{-3}$ de Cr(VI)). Para los compuestos del metal de cromo, Cr(II) y Cr(III), el límite de exposición recomendado es de $500 \mu\text{g m}^{-3}$ con tiempo promedio de exposición de 10 horas [35]. Sobre la base de la evidencia actual, NIOSH considera carcinógenos ocupacionales potenciales a todos los compuestos de Cr(VI).

Para agua potable en los sistemas públicos, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) establece un nivel máximo de contaminante de cromo total de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ [36][37].

Los niveles permisibles de Cr(VI) en el agua potable, las aguas continentales superficiales y las aguas residuales industriales establecidos por la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) son 0.05, 0.1 y 0.25 mg L^{-1} , respectivamente [38].

Por su parte la Norma Oficial Mexicana (NOM-002-SEMARNAT-1996) establece un promedio mensual y diario de 0.5 mg L^{-1} y 0.75 mg L^{-1} respectivamente, como los límites máximos permisibles de Cr(VI) en las descargas de aguas residuales [39].

2.2 *Spirulina maxima*

La ***Spirulina maxima*** es una cianobacteria filamentosa multicelular, considerada un microorganismo fotosintético con propiedades estructurales bacterianas.

Los microorganismos fotosintéticos son aquellos microorganismos unicelulares capaces de transformar la energía solar en energía química en el proceso de la fotosíntesis, y se ha demostrado que son capaces de acumular metales pesados mediante diversos mecanismos como: adsorción química, intercambio iónico, quimisorción, enlace covalente, reacciones redox o precipitación sobre la superficie de su pared celular [40][3].

El género de ***Spirulina*** vista en microscopio, aparece como filamentos de color azul verdoso compuestos por células cilíndricas dispuestas en tricomas helicoidales no ramificadas. El rango de diámetro de las células es de 1 a 3 μm , en las especies más pequeñas y de 3 a 12 μm para las más grandes. Se ha encontrado que las dimensiones celulares son mayores para ***Spirulina platensis*** (6 a 8 μm) que para ***Spirulina maxima*** (4 a 6 μm).

Las cianobacterias existen en todos los ecosistemas de la tierra, no sólo acuático, sino también en los ecosistemas del suelo y se caracteriza por estar

adaptada a vivir en un espectro muy amplio de condiciones ambientales. Son fáciles de cultivar ya que pueden crecer en cualquier lugar, siempre que tengan acceso a la luz solar y nutrientes simples, aunque su tasa de crecimiento depende también de la disponibilidad de una adición de ciertos compuestos específicos. Se caracterizan por presentar diferentes tipos de metabolismo (autotrófico, heterotrófico, mixotrófico y fotoheterotrófico), en respuesta a cambios en las condiciones ambientales [41][42].

Fotoautotrófico

Utilizan la luz como la única fuente de energía que se transforma en energía química en el proceso de fotosíntesis.

Heterotrófico

Usan compuestos orgánicos como única fuente de carbón.

Mixotrófico

Este grupo es capaz de alimentarse autotrófica o heterotróficamente, según las condiciones ambientales, intensidad de la luz, la presencia de nutrientes orgánicos y de sustratos para la fotosíntesis o quimiosíntesis.

Fotoheterotrófico

También conocido como metabolismo fotoorganotrófo, utiliza luz solar y compuestos orgánicos como fuente de carbón.

Como la mayoría de las cianobacterias, ***Spirulina*** es un microorganismo fotoautotrófico obligado y no puede crecer en la oscuridad en medios que contienen fuentes orgánicas de carbono [43][44]. Sin embargo, a la luz se puede utilizar hidratos de carbono, ya que, por ejemplo, la adición de 0,1% de glucosa al medio de crecimiento mejora la tasa de crecimiento y el rendimiento de células.

2.2.1 Composición química de ***Spirulina maxima***

Un estudio fue realizado por Paoletti *et al.* [45] para determinar la composición química de ***S. platensis*** y ***S. maxima***, cultivadas en el laboratorio o en estanques abiertos. Para ambas especies, las células cultivadas en el laboratorio contenían más proteína que las células cultivadas en estanques abiertos; esta última, por otra parte, contenía un porcentaje mayor de hidratos de carbono y ceniza (Tabla 5).

El contenido de proteína del género ***Spirulina*** parece ser alta también cuando se compara con la de las algas unicelulares y otras cianobacterias. Para 10 especies de algas eucarióticas, la proteína representó del 10 al 46% del peso en seco, mientras que en cuatro cianobacterias los valores obtenidos fueron del 42 y 51% [46]. Sin embargo, los valores cercanos al 60% a menudo se ha informado de las cepas de ***Chlorella*** y ***Scenedesmus*** que se han estudiado ampliamente como posibles fuentes de proteína alimentaria.

TABLA V
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE *S. platensis* y *S. maxima*, CULTIVADAS EN
LABORATORIO Y EN ESTANQUES ABIERTOS [45]

Componente	% en peso seco			
	<i>Spirulina platensis</i>		<i>Spirulina maxima</i>	
	Laboratorio	Estanque	Laboratorio	Estanque
Proteína cruda	64-74	61	68-77	60
Lípidos crudos	9-14	12	9-14	15
Carbohidratos crudos	12-20	19	10-16	16
Cenizas	4-6	8	4-6	9

Aunque la cantidad de proteína presente en *Spirulina* es inferior a la proteína alimentaria, tales como carne o leche, es superior a todas las proteínas de plantas, incluida la de las leguminosas. Por lo tanto, parece que su alta concentración de proteína junto con su composición de aminoácidos, hace de *Spirulina* una fuente de proteína no convencional de considerable interés.

Los géneros más estudiados de cianobacterias para diversas aplicaciones son: *Anabaena*, *Anabaenopsis*, *Aphanizomenon*, *Nadularia*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Nostoc*, *Nostochopsis*, *Scytonema*.

2.2.2 Pared celular

La pared celular de las cianobacterias, está rodeada por una red macromolecular tridimensional porosa, y entre sus componentes principales se encuentran: el peptidoglucano, polisacáridos y proteínas [47]. La composición química de la pared celular, la presencia y la disponibilidad de sitios de unión de

metal, no sólo están asociados con especies microbianas, también dependen de las condiciones de crecimiento, disponibilidad de nutrientes, estrés, etc [48].

Las cianobacterias poseen envolturas celulares con una combinación de características de las bacterias Gram-positivas y Gram-negativas, quizás las principales diferencias están en la pared celular de las bacterias, en relación con las membranas externas de la pared de las cianobacterias. Los lipopolisacáridos (LPS) no sólo contienen pequeñas cantidades de fosfato unido [49], también a menudo carecen de ceto desoxi octanoato [50][51], un LPS común de las membranas externas bacterianas Gram-negativas.

El componente típico de las cianobacterias es el peptidoglucano y a diferencia de las bacterias Gram-positivas que poseen ácido teicoico, éste no se encuentra en las paredes celulares de cianobacterias. Sin embargo, el peptidoglucano de las cianobacterias se compleja con polisacáridos específicos de una manera muy similar a la del peptidoglucano bacteriano de las Gram-positivas [52]. En la figura 4 se muestra la estructura del peptidoglucano, el componente que se encuentra en mayor proporción en la pared celular de las cianobacterias.

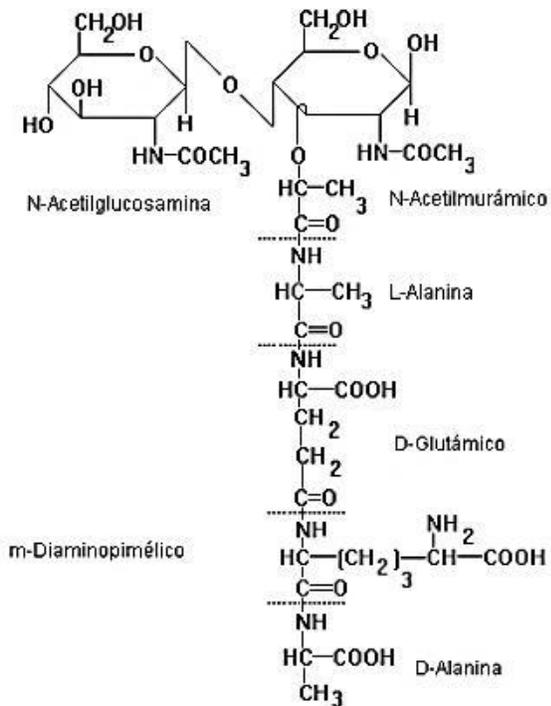


Figura 4. Estructura del peptidoglucano [50].

A pesar de que generalmente su estructura se asemeja más a las Gram-negativas, la capa de peptidoglucano que se encuentra en cianobacterias es considerablemente más gruesa que la de la mayoría de las bacterias Gram-negativas.

La presencia de sitios activos ácidos o básicos de la pared de las cianobacterias, le proporciona propiedades que pueden ser utilizadas para remover especies contaminantes y, en función del pH, los grupos se encontrarán ya sean protonados o disociados [53].

La mayoría de estas moléculas son polielectrolitos que llevan grupos cargados, tales como carboxilo, fosfato, hidroxilo o amino [54]. A un pH de 1.0-

2.0, la protonación de los grupos amino de la pared celular mejoran las capacidades de biosorción de iones de Cr(VI) de los biosorbentes [40]. En la tabla 6 se muestran algunos grupos funcionales y clases de compuestos orgánicos representativos en biomasa.

TABLA VI
GRUPOS FUNCIONALES Y CLASES DE COMPUESTOS
REPRESENTATIVOS EN BIOMASAS [31]

Nombre	Clase de compuestos
Hidroxilo	Alcoholes y carbohidratos
Carboxilo	Ácidos grasos, proteínas, ácidos orgánicos
Amino	Proteínas, ácidos nucleicos
Éster	Lípidos
Sulfhidrilo	Cisteína (amino ácidos), proteínas
Carbonilo terminal	Aldehídos, polisacáridos
Carbonilo interno	Cetonas, polisacáridos

La presencia de los diversos grupos funcionales en la superficie de la pared celular de los microorganismos, es lo que les confiere la propiedad de remover metales.

Gagrai *et al.*, (2013) y Finocchio *et al.*, (2010) establecen que la biomasa de ***Spirulina sp.***, posee grupos funcionales que en orden decreciente son: fosfato > carboxilo > amino, los cuales forman parte de los polisacáridos y proteínas que constituyen la biomasa [55][56].

2.3 Remoción de Cr(VI) por biomateriales

La eliminación de Cr(VI) en soluciones acuosas ha recibido una considerable atención en los últimos años. Con el fin de cumplir con el límite permisible establecido en las normas vigentes, las industrias deben tratar sus efluentes para reducir las concentraciones de Cr(VI) en aguas residuales antes de su descarga final.

Los tratamientos convencionales de efluentes suelen implicar varias etapas de operación, una gran cantidad de reactivos, gran consumo de energía, elevados costos de operación y además de generar una gran cantidad de lodos tóxicos [57], los cuáles requieren una disposición segura y responsable, ya que implica un riesgo potencial para la salud humana.

La adsorción es un fenómeno superficial de transferencia de masa en el que involucra la acumulación de sustancias presentes en una fase líquida o gaseosa, sobre una fase sólida.

El componente que se somete a adsorción se conoce como adsorbato, y el sólido sobre el que se adsorbe el componente, se conoce como adsorbente [59].

La biosorción utiliza materiales de origen biológico como adsorbente, su aplicación ha sido propuesta como una alternativa económica a los métodos convencionales para la eliminación de sólidos suspendidos, nutrientes disueltos, agentes patógenos y metales de las aguas residuales.

Su funcionamiento consiste en la captación de diversas especies químicas por una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción, intercambio iónico o complejación. Para que

este proceso se lleve a cabo debe existir afinidad del adsorbente por los adsorbatos, para que estos últimos sean transportados hacia el sólido donde van a ser retenidos por diferentes mecanismos [60].

La capacidad de los materiales biológicos para acumular metales pesados puede ser mediada metabólicamente o de manera fisicoquímica. Un proceso independiente del metabolismo puede ser realizado tanto por células vivas o muertas [59]. Ésta capacidad de los microorganismos vivos de acumular elementos metálicos, se ha estudiado, desde un punto de vista toxicológico. Cuando se utiliza biomasa viva, el proceso recibe el nombre de bioacumulación y presenta el inconveniente de que la toxicidad del metal puede conducir a un envenenamiento e inactivación de la misma. Si esto no ocurre, presenta la ventaja de que los mecanismos metabólicos de captación también contribuyen a la eliminación [61].

Por otro lado, el uso de biomasa muerta tiene ventajas sobre el de células vivas, ya que es innecesaria la adición de nutrientes, además de resultar inmune a la toxicidad o condiciones de operación adversas, y la recuperación de los metales es más fácil por medio de tratamientos que permiten la regeneración de la biomasa.

Macaskie (1990) y Cañizares (2000) han recopilado las ventajas e inconvenientes que presentan el uso de una u otra biomasa [62][63]:

a) **Biomasa viva**

Ventajas:

- A pesar de la saturación celular, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento.
- Los metales son depositados en un estado químico alterado, y menos sensible a la desorción espontánea.
- La actividad metabólica puede ser la única forma económica de lograr cambios de valencia o de degradar compuestos organometálicos.
- Las cepas pueden ser mejoradas mediante manipulación genética.
- Se pueden emplear dos o más microorganismos de forma sinérgica.

Desventajas:

- Sólo pueden tratarse medios líquidos con muy baja concentración metálica, para evitar la toxicidad.
- Todos los medios líquidos o corrientes si se opera en continuo deben estar bajo condiciones fisiológicas.
- Los nutrientes no consumidos y productos metabólicos generados estarán en el medio líquido.
- Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales.
- La recuperación de los metales por desorción es limitada debido a que pueden formarse uniones intracelulares.

b) Biomasa muerta

Ventajas:

- Su uso es independiente del crecimiento. No está sujeta a limitaciones de toxicidad. No necesita nutrientes, ni es preciso eliminar productos en su caso.
- El proceso de biosorción no está gobernado por limitaciones biológicas.
- Si se utiliza la biomasa inmovilizada, la técnica de inmovilización no viene impuesta por limitaciones de toxicidad o inactividad térmica
- La biomasa es rápida y eficiente en la recuperación de metales del medio líquido, comportándose como un intercambiador de iones.
- Los metales pueden ser fácilmente liberados y recuperados.

Desventajas:

- Rápida saturación, cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados hay que eliminar el metal, antes de poder usar de nuevo la biomasa.
- La adsorción es muy sensible al pH.
- Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación.
- La mejora de estos procesos es limitada, ya que las células no efectúan el metabolismo y la producción de la biomasa ocurre en una etapa anterior de crecimiento.

Durante la biosorción no dependiente del metabolismo celular, la adsorción del metal es por interacciones fisicoquímicas entre el metal y los grupos funcionales del biosorbente en la superficie celular microbiana.

2.3.1 Mecanismos de biosorción de Cr(VI)

De forma general, se han propuesto cuatro modelos para este tipo de biosorción de Cr(VI): adsorción aniónica, reducción acoplada a la adsorción, adsorción aniónica y catiónica, y mecanismo de reducción y adsorción aniónica [17].

Adsorción aniónica. Las especies de cromo cargadas negativamente (CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en el medio se unen a través de atracciones electrostáticas a grupos funcionales con cargas positivas en la superficie del biosorbente. Este mecanismo está en función del pH, ya que se observa que a un pH bajo, los grupos funcionales del biosorbente se protonan y atraen más fácilmente los iones de cromo cargado negativamente.

Reducción acoplada a la adsorción. El Cr(VI) se reduce totalmente a Cr(III) por la biomasa en medio de ácido, en donde parte del Cr(III) es adsorbido en la biomasa. La capacidad de adsorción depende de la naturaleza de la biomasa.

Adsorción aniónica y catiónica. Una parte de cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente. El cromo hexavalente (aniónico) y el cromo trivalente (catiónico) son adsorbidos por la biomasa.

Donghee Park y colaboradores (2004, 2005), plantean un nuevo mecanismo para la eliminación de Cr(VI) por biomateriales. Ellos establecen que la eliminación de Cr(VI) de soluciones acuosas se puede llevar a cabo por dos mecanismos de reducción: directa e indirecta (Figura 5) [64][65].

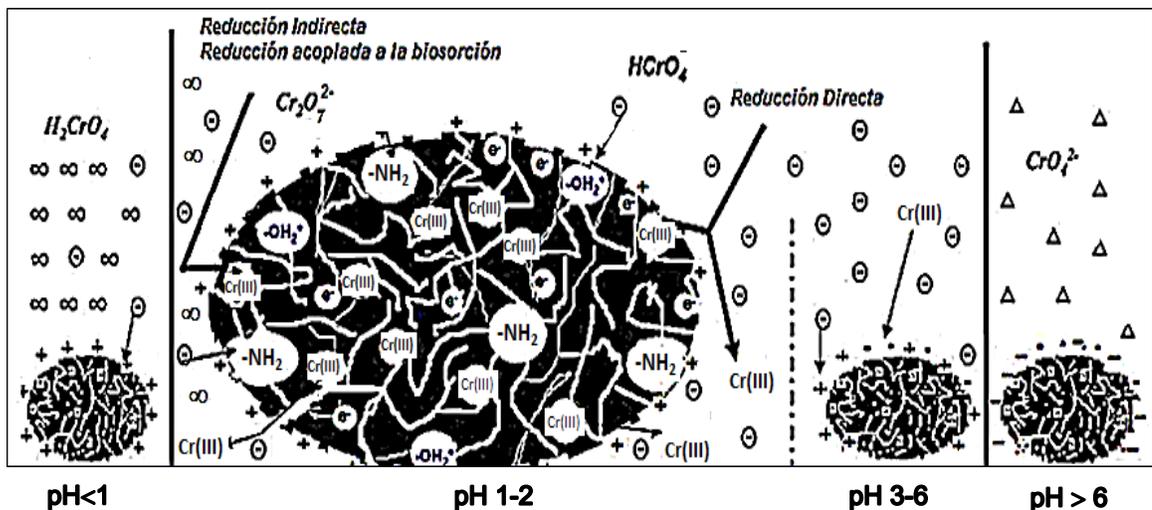


Figura 5. Mecanismos de biosorción de Cr(VI) por biomateriales.

Mecanismo de reducción directa. El Cr(VI) se reduce directamente a Cr(III) en la fase acuosa por el contacto con grupos donadores de electrones pertenecientes al biomaterial en medio ácido, es decir, grupos orgánicos que tienen un valor de potencial de reducción menor que el Cr(VI), quedando el Cr(III) reducido en fase acuosa.

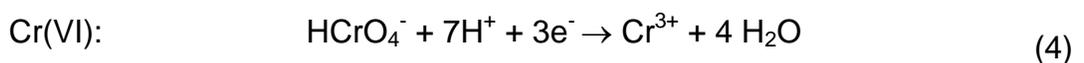
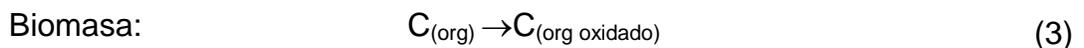
Mecanismo de reducción indirecta. Este mecanismo consta de tres etapas: i) el Cr(VI), una especie aniónica, se enlaza a grupos cargados positivamente en la superficie de la biomasa, ii) el Cr(VI) es reducido a Cr(III) por grupos donadores de electrones adyacentes, iii) liberación en la fase acuosa del Cr(III) reducido, debido a la repulsión electrostática entre grupos cargados positivamente y el Cr(III), o la complejación del Cr(III) con grupos adyacentes.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la reacción, dependerá de las condiciones del sistema de biosorción: pH, grupos funcionales en la biomasa, dosis de biomasa, concentración del adsorbato y temperatura.

Intercambio iónico. La reacción química es reversible y un ion cromato ácido (HCrO_4^-) en solución es reemplazado por un ion de carga similar unido a la partícula sólida (grupos funcionales superficiales de la biomasa), dando como resultado la adsorción del metal en la superficie de la biomasa. Para la remoción de Cr(VI), Donghee Park y colaboradores proponen un mecanismo combinado de intercambio iónico y reacciones redox (4 y 5), teniendo la especie HCrO_4^- a un pH ácido.



Reacciones redox:



Intercambio catiónico:



En un trabajo reportado por Park *et al.* (2005) proponen el mecanismo principal en la eliminación de Cr(VI) utilizando biomasa de *Aspergillus niger*. Dicho mecanismo se lleva a cabo mediante una reacción de reducción, en donde la mayor parte del cromo presente en la biomasa está en forma de Cr(III), de acuerdo a los resultados obtenidos y presentados en la tabla 7 [65].

TABLA VII
ESTUDIOS DE BIOSORCIÓN Y REDUCCIÓN DE Cr(VI) POR
DIVERSOS MATERIALES BIOLÓGICOS

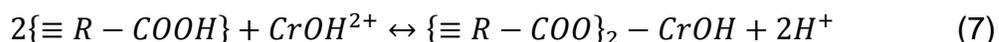
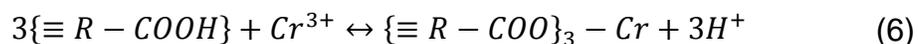
Material biológico	Biomasa g L ⁻¹	[Cr(VI)] ₀ mg L ⁻¹	Tiempo (h)	pH	[Cr(VI)] _f (mg L ⁻¹)	[Cr total] _f (mg L ⁻¹)	Ref.
<i>Ecklonia</i>	5	100	6	1.9	0	55	[64]
<i>A.niger</i>	10	50	158	2	0	36	[65]
<i>P. needle</i>	0.75	500	480	1.5	217.1	497.28	[83]
<i>A. niger</i>	5	50	218-254	2	0	35.35	[84]
<i>R. oryzae</i>	5	50	48	2	0	38.25	[84]
<i>S. cerevisiae</i>	5	50	218-254	2	0	20.15	[84]
<i>P. chrysogenum</i>	5	50	218-254	2	0	29.85	[84]

Park y colaboradores, encontraron que la biomasa de *Aspergillus niger*, posee un gran potencial en la transformación de Cr(VI) tóxico en la forma no tóxica de Cr(III).

2.3.2 Mecanismos de biosorción de Cr(III)

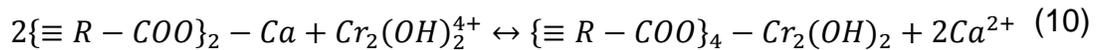
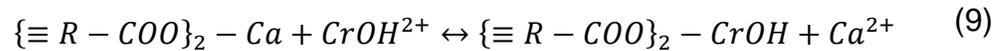
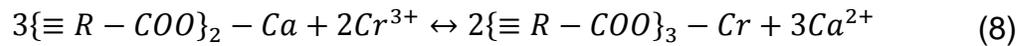
Aunque los mecanismos de biosorción no son claros para la remoción de Cr(III), debido a la naturaleza compleja de los biosorbentes, metodologías tales como modificaciones químicas, FTIR (infrarrojo por transformada de Fourier), XPS (espectros de fotoelectrones de rayos X), entre otros, se han utilizado para determinar los grupos funcionales y así dilucidar el mecanismo de biosorción de metales [66]-[70].

Dentro de los diversos mecanismos de biosorción de Cr(III), se tienen: formación de adsorción química (complejos), el intercambio iónico con cationes tales como calcio o magnesio, y la adsorción física por interacción electrostática [71]. La biosorción de Cr(III) por intercambio catiónico se muestra como un proceso cualitativo de intercambio entre los iones de cromo (Cr(III) y/o CrOH²⁺) y los protones de los grupos carboxilo de la biomasa [66].



Con el fin de entender el mecanismo de biosorción de cromo (III) en materiales de origen biológico se han realizado experimentos por lotes para determinar la capacidad de biosorción de Cr(III) y la concentración de iones liberados (tales como calcio, magnesio y H⁺) como consecuencia del mecanismo de intercambio de iones. Los ácidos poli-galacturónico y hexurónico (presentes en pectina y hemicelulosas) contienen grupos carboxilos unidos

entre sí por puentes de calcio, pero una vez que el calcio es liberado a la solución, los grupos carboxílicos podrían ser utilizados por iones de cromo (III) como sitios de adsorción como se muestra en las reacciones de abajo [71] .



Kratochvil *et al.* (1998) proponen un mecanismo de intercambio iónico en la biosorción de Cr(III) con biomasa de **Sargassum**, la cual se encuentra en forma catiónica en disolución [31].

Han *et al.* (2006) proponen un modelo para la biosorción de Cr(III) por **Chlorella miniata** que considera simultáneamente un intercambio iónico con protones y complejación superficial [73].

2.3.3 Factores que influyen en la remoción de Cr(VI)

a) pH

El pH es quizá el factor más importante en el proceso de biosorción de metales, ya que de él depende el tipo de especie (aniónica o catiónica) que se encuentra en solución, así como la distribución de carga superficial del biomaterial.

Diversos autores han encontrado que la biosorción de Cr(VI) se favorece utilizando un pH de trabajo en el intervalo de 1 a 3. A estos valores de pH, los centros activos de la biomasa estarán protonados en su mayoría, por lo que

existirá una mayor fuerza de atracción por los aniones de cromo en disolución [53][55].

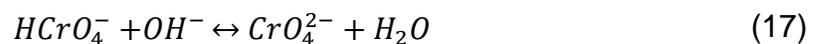
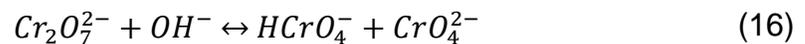
El Cr(VI) presenta diferentes tipos de equilibrios dependientes del pH en solución, de los cuáles el más importante es el siguiente [73]:



En soluciones ácidas, el equilibrio es como sigue:



El equilibrio en pH alcalino, está dado como:



Debido al carácter oxidante del Cr(VI), su reducción a Cr(III) se ve favorecida en medios ácidos y en presencia de biomateriales que poseen compuestos donadores de electrones en la superficie. En base a esto, la eliminación del Cr(VI) del medio líquido conlleva una adsorción y reducción del mismo.

Gagrai *et al.* (2013) encontraron que la reducción del Cr(VI) a Cr(III) por biomasa muerta de ***Spirulina***, se favorecía a valores de pH bajos (1-2) y disminuía cuando se aumentaba el pH >3. El porcentaje de reducción fue del

93% con un valor de pH de 0.5, dosis de biomasa de 1 g L^{-1} y una concentración inicial de Cr(VI) de 200 mg L^{-1} . En dicho trabajo, se estableció que el pH afecta en particular la química de la solución de Cr(VI) y así como, la distribución de los grupos funcionales de la biomasa. Basándose, en que la concentración de protones a un $\text{pH} < 2$ es mayoritaria en la solución y los grupos ácidos presentes en la biomasa quedan neutralizados, por lo que se forman nuevos sitios positivos, aumentando los iones HCrO_4^- de contacto con los grupos funcionales de la biomasa y la tasa de reducción [75].

Bishnoi *et al.* (2007) llevaron a cabo la biosorción de Cr(III) utilizando biomasa de *Spirogyra sp.*, y estudiaron el efecto del pH sobre el proceso de biosorción, encontrando un valor máximo de 81.02% de remoción a pH 5, dosis de biomasa de 0.5 g L^{-1} y una concentración inicial de Cr(VI) de 30 mg L^{-1} . Dicho porcentaje, disminuyó cuando se aumentó el pH a 6, por lo que establecen que, los iones OH^- impidieron la difusión, por algunos cationes divalentes que reaccionaron con el ion OH^- y se precipitaron, y no por la disminución de los iones metálicos disponibles en la solución [19]. A un pH más bajo, puede existir competencia entre los iones H^+ y los iones de Cr(III) y, por lo tanto, puede causar una disminución en la capacidad de biosorción [22]. La capacidad de biosorción de Cr(III) con biosorbentes es insignificante en el intervalo de pH menor que 1 y 2, los cationes $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ aparecen en solución en un pH mayor que 2.

b) Dosis de biosorbente

La dosis de biomasa utilizada durante la remoción de Cr(VI) es muy importante, a mayor cantidad de biomasa se tiene un mayor número de grupos funcionales o sitios activos disponibles. Al tener pocos sitios activos, puede existir la rápida saturación de los mismos y no llevarse a cabo una remoción completa del metal en solución. Sin embargo, una cantidad excesiva de biomasa puede afectar la remoción de Cr(VI), al resultar una aglomeración de la biomasa y causar la disminución del área afectiva de la biosorción [73]. Así lo demuestra Gupta *et al.*, (2008) al obtener una mayor capacidad de adsorción a dosis bajas de biosorbente (1 g L^{-1}), debido a que en dosis bajas, todo tipo de sitios están totalmente expuestos y la adsorción en la superficie se satura rápidamente, mostrando un valor alto de capacidad de adsorción. Pero en dosis de biomasa mayor ($> 1 \text{ g L}^{-1}$), la disponibilidad de los sitios más altos de energía disminuye con una mayor fracción de los sitios de menor energía ocupados, lo que resulta en un valor de capacidad de adsorción inferior [79].

Por otro lado, Gagrai *et al.*, (2008) establecieron que la eficiencia en la biosorción de Cr(III) depende en gran medida de la relación entre los iones metálicos y los sitios activos de la biomasa [76]. La relación de la concentración inicial de Cr(III) en solución y la biomasa, puede alterar la eficiencia de remoción a través del efecto combinado de tres factores: i) La disponibilidad de los grupos funcionales, ii) la fuerza impulsora para superar la resistencia de transferencia de masa para el transporte de los iones de Cr(III) a partir de la

solución a la superficie de la biomasa a granel y iii) el área de superficie efectiva [55].

c) Concentración inicial de adsorbato

En su trabajo, Gagrai *et al.* (2013) establecen la relación existente entre la concentración inicial de Cr(III) y la dosis de biomasa, como factores determinantes en la capacidad de biosorción de Cr(III) [76]. Con el aumento en la relación, es decir, incrementando la concentración inicial de Cr(III) y una dosis de biomasa constante, obtuvieron una capacidad de biosorción mayor, la biomasa fue capaz de eliminar más Cr(III) de la solución, no así para cuando aumentaron la dosis de biomasa, resultando en la disminución de la capacidad de biosorción [55].

d) Tiempo de contacto

En general, el proceso de biosorción de Cr(VI) es un proceso más lento que para otros metales pesados y la escala de tiempos utilizados para la eliminación completa del metal, varía según el biosorbente. Los porcentajes de eliminación de cromo del medio líquido aumentan con el tiempo de contacto. La naturaleza del biosorbente y su concentración de sitios activos disponibles, afectan al tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio.

Bai *et al.*, (2001) analizaron el efecto del tiempo de contacto sobre el proceso de biosorción de Cr(VI) por biomasa de *Rhizopus nigricans*, utilizaron una concentración inicial de Cr(VI) de 100 mg L⁻¹, pH de 2 y una dosis de

biomasa de 0.5 g L^{-1} . Observaron una rápida biosorción de iones de Cr(VI) (77.67%) en los primeros 30 minutos de estar en contacto con el biosorbente. Después de 4 horas, la biosorción continuó más lento, y la remoción máxima obtenida fue de 94.32%. Entre 4 y 8 horas, el incremento en la remoción fue únicamente de 3.18%. Esto es, porque la cinética de biosorción del metal, la cual depende de la biosorción física sobre la superficie celular, es generalmente rápido durante el primer periodo de contacto entre el biosorbente y el metal. Los sitios activos del biosorbente participan en la formación de complejos de Cr, tan pronto como el biosorbente es introducido en el sistema. Por lo tanto, el contacto prolongado entre el biosorbente y el metal puede no favorecer la biosorción [74].

Bishnoi *et al.* (2007) en su estudio para la remoción de Cr(III) mediante *Spirogyra spp.*, tratada con 0.2 M de CaCl_2 , analizaron el efecto del tiempo de contacto utilizando una concentración inicial de Cr(III) de 30 mg L^{-1} , pH de 5 y 0.5 g L^{-1} de dosis de biomasa. El tiempo de contacto lo variaron en un rango de 15 a 180 minutos, observando el mayor porcentaje de remoción (78.48%) en los primeros 45 minutos de contacto del metal con el biosorbente. No habiendo así, un incremento considerable en el porcentaje de remoción de Cr(III) después de los 45 minutos, obteniendo sólo un incremento hasta los 180 minutos de un 3-6% más [77].

e) Temperatura

La temperatura afecta el equilibrio del sistema de biosorción, porque las interacciones existentes de los grupos funcionales de la superficie del biosorbente y los iones metálicos en solución dependen de la temperatura. Se ha reportado que el equilibrio puede presentarse de tres formas: i) al disminuir la temperatura, ii) al aumentar la temperatura, o, iii) ser independiente de la temperatura [58].

Para el primer caso, la capacidad de adsorción se ve favorecida al disminuir la temperatura, se puede atribuir a que la energía vibracional de las moléculas removidas por la biomasa aumenta al incrementar la temperatura, por lo que más moléculas adsorbidas poseen la energía suficiente para vencer las fuerzas de atracción y desorberse de la superficie. Por el contrario, para el segundo caso, si la adsorción se favorece al incrementar la temperatura, se ha propuesto que al aumentar la temperatura los iones metálicos en solución poseen una mayor energía para intercambiarse o adherirse a grupos funcionales presentes en la biomasa [59].

Gagrai *et al.* (2013), en su trabajo de reducción de Cr(VI) a Cr(III) por biomasa de ***Spirulina***, analizaron el efecto de la temperatura. Los autores variaron la temperatura en un intervalo de 25 a 45 °C, obteniendo que la reducción de Cr(VI) resultó favorecida al incrementar la temperatura. Observaron porcentajes de remoción de 25%, 35% y 55% en la primera hora de contacto entre la biomasa y el metal, a temperaturas de 25, 35 y 45 °C,

respectivamente. Estos resultados los atribuyeron a: i) la reacción de reducción es endotérmica, y, ii) la movilidad de los iones de Cr(VI) aumentó con el incremento de la temperatura [75].

2.3.3 Cinética de biosorción

En el diseño de sistemas de biosorción el factor más importante es la capacidad de predecir exactamente la velocidad a la cual procederá el proceso de adsorción, así como el tiempo de residencia del adsorbato y las dimensiones del reactor que estarán controladas por la cinética del sistema. La cinética química da información sobre las diferentes etapas en las que se desarrolla el proceso de biosorción y los tiempos para alcanzar el equilibrio. Las cinéticas de adsorción muestran una gran dependencia de las características físicas y/o químicas del material adsorbente [17].

Diferentes modelos han sido utilizados para investigar el mecanismo de biosorción, incluyendo ambos modelos de primer y segundo orden. Dichos modelos intentan describir la reacción basada en cualquiera de los dos ya sea en la concentración de la solución o sobre la capacidad del adsorbente, llamados modelos de *pseudo primer orden* y *pseudo segundo orden*.

2.3.3.1 Pseudo-primer orden o modelo cinético Lagergren

Este modelo es la primera ecuación de cinética de adsorción del sistema líquido/sólido basado en la capacidad del sólido y es el modelo más

ampliamente utilizado. La ecuación de pseudo-primer orden integrada y linealizada se expresa generalmente como:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (18)$$

Donde q_e y q_t (mg g^{-1}) es la cantidad de cromo adsorbido por el biosorbente en el equilibrio y tiempo, respectivamente. La constante de velocidad de adsorción de primer orden está representada por K_1 (min^{-1}).

2.3.3.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden

La ecuación cinética de pseudo-segundo orden fue propuesta por primera vez por Blanchard *et al.* (1984) y, fue revisada por Ho *et al.* (2000) posteriormente, desde entonces se ha empleado con frecuencia para analizar los datos obtenidos de diversos experimentos de biosorción utilizando diferentes adsorbatos y biosorbentes [81][82].

La ecuación que representa este modelo en su forma integrada y linealizada se muestra enseguida:

$$q = \frac{q_e^2 k_t t}{(1 + q_e k_t t)} \quad (19)$$

Donde q_e y q (mg g^{-1}) es la cantidad de cromo adsorbido por el adsorbente en el equilibrio y tiempo, respectivamente, y k_t ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de adsorción de segundo orden.

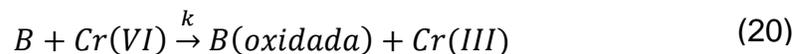
Bulgariu D. *et. al.* (2012) reportaron en uno de sus estudios cinéticos que el modelo de pseudo-segundo orden fue mejor en la descripción de la cinética de biosorción de metales pesados estudiados, sobre los residuos de biomasa de algas verdes [83]. Gupta V. K. y Rastogi A. (2008) con el fin de estudiar el mecanismo del proceso de biosorción, se desalloró el modelo cinético de biosorción sobre la base de los datos experimentales a los modelos de Lagergren de pseudo-primero orden y de pseudo-segundo orden, para ajustar los datos cinéticos de adsorción e investigar el mecanismo de biosorción. Se concluyó que ambos modelos, tanto de pseudo-primero orden y de pseudo-segundo orden son adecuados para describir la cinética de biosorción de Cr(VI) por la biomasa *N. muscorum* [78].

A pesar de que las ecuaciones 18 y 19 han sido usadas a menudo en estudios de biosorción, en el sentido de reacción química, el orden de reacción no puede calcularse teóricamente, y debe estimarse a partir de datos experimentales. Para establecer una ecuación para la ley general de velocidad para la biosorción, se asume que la reacción de biosorción en la superficie del biosorbente es el paso controlante de la reacción. Por lo que resulta de gran importancia considerar la concentración del adsorbato en el *bulk* de la solución y el cambio en el número de sitios de adsorción efectivos en la superficie del biosorbente durante la biosorción.

2.3.3.3 Modelo basado en la reacción de reducción

Park *et. al.* (2005, 2007) proponen un modelo homogéneo basado en la reacción de reducción que presenta el Cr(VI), como consecuencia de los compuestos reductores que poseen los materiales biológicos, aunadas con las condiciones experimentales en la que se lleva a cabo el proceso de biosorción [65][66].

El modelo cinético se desarrolla en un concepto basado en la reacción redox entre el Cr(VI) y la biomasa:



Cuando el pH es constante, la ecuación de velocidad de la reducción del Cr(VI) se representa de la siguiente forma:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[OC][Cr(VI)] \quad (21)$$

Donde OC representa el compuesto orgánico equivalente capaz de reducir al Cr(VI) en [Mm], y k es su coeficiente de velocidad.

Para un tiempo dado, la concentración de OC es como sigue:

$$[OC] = [OC]_0(1 - X_{oxi}) \quad (22)$$

X_{oxi} , representa la fracción de OC oxidado, y puede calcularse como sigue, cuando se considera una reacción equivalente ente el OC y el Cr(VI):

(23)

$$X_{oxi} = \frac{\Delta[Cr(VI)]}{[OC]_0} = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]}{[OC]_0}$$

La concentración inicial de OC y $[OC]_0$, puede evaluarse de la siguiente manera:

$$[OC]_0 = C_{oc}^*[B] \quad (24)$$

Donde B es la biomasa, y C_{oc}^* indica el compuesto orgánico equivalente contenido por gramo de biomasa (mmol g^{-1}), combinando ecuaciones:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)]([Cr(VI)] + C_{oc}^*[B] - [Cr(VI)]_0) \quad (25)$$

El modelo de la ecuación en forma general es como sigue:

$$[Cr(VI)] = \frac{C_{oc}^*[B][Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_0^2}{C_{oc}^*[B] \exp(k(C_{oc}^*[B] - [Cr(VI)]_0)t) - [Cr(VI)]_0} \quad (26)$$

Donde k y C_{oc}^* son parámetros constantes del modelo y t es una variable de la cinética.

Park *et. al.* (2008) utilizaron el modelo anterior para describir la cinética de remoción de Cr(VI) por biomasa de aguja de pino. Encontraron que el mecanismo de remoción de C(VI) por el biomaterial fue por la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Obtuvieron una capacidad de reducción de 371.1 mg g^{-1} en condiciones ácidas. Utilizando la ecuación cinética anterior pudieron predecir satisfactoriamente la concentración de Cr(VI) en función del tiempo a diversos valores de pH y temperaturas [85].

2.3.4 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es una relación matemática entre la masa del metal adsorbido por unidad de masa de biosorbente y la concentración del metal en la solución cuando se alcanza el equilibrio.

Existen varios modelos matemáticos para representar las isotermas de adsorción. Los modelos de isotermas más usados en sistemas líquido-sólido son Langmuir y Freundlich [85].

2.3.4.1 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir representa uno de los primeros tratamientos teóricos de adsorción no lineal y sugiere que se produce en una superficie homogénea por adsorción en monocapa. Tiene como base las siguientes suposiciones: i) La adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente; ii) únicamente una molécula del

adsorbato se adsorbe o une sobre cada sitio; iii) no existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes; y iv) el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios [58][41][85].

Matemáticamente es representado como:

$$q = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (27)$$

Donde q es la capacidad de adsorción (mg g^{-1}); C_e es la concentración de equilibrio (mg L^{-1}); q_{max} es la capacidad máxima de adsorción (mg g^{-1}) y K_L el parámetro de la isoterma de Langmuir (L mg^{-1}) relacionada con el calor de adsorción.

2.3.4.2 Modelo de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich es otro modelo ampliamente usado en sistemas líquido-sólido. Esta isoterma se obtuvo empíricamente y se ha demostrado que se puede aplicar a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas.

Matemáticamente se expresa de la siguiente manera:

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (28)$$

Donde q es la capacidad de adsorción (mg g^{-1}); C_e es la concentración de equilibrio (mg L^{-1}); K_F es el parámetro de la ecuación (L g^{-1}) relacionado con la capacidad de adsorción y n es un parámetro relacionado con la intensidad de adsorción.

La isoterma de Freundlich se puede obtener teóricamente suponiendo que la distribución de la energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente es esencialmente de tipo exponencial. En otras palabras la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea. Además, la masa de soluto adsorbido sobre el adsorbente continúa aumentando cuando se incrementa la concentración del soluto en el equilibrio y no se hace asintótica a altas concentraciones como ocurre con la isoterma de Langmuir [86].

Diversos autores tales como: Gokhale S.V. *et al.* (2009), López G. M. *et al.* (2012), Kim E. J. *et al.* (2011), y Bulgariu D. *et al.* (2012) utilizaron los modelos matemáticos desarrollados por Langmuir y Freundlich, los cuáles son los más usados para entender el mecanismo de biosorción y las características de la superficie de las cianobacterias. Dichos autores muestran que los estudios de las isotermas de adsorción de metales pesados, están muy bien representadas por el modelo de Langmuir ya que indica la formación de la cobertura de monocapa de iones de metales pesados sobre la superficie exterior del biosorbente mientras que el modelo de Freundlich asume una superficie heterogénea del adsorbente.

2.3 Hipótesis

La biomasa de *Spirulina maxima* remueve Cr(VI) presente en soluciones acuosas hasta los límites permisibles ($< 0.05 \text{ mg L}^{-1}$), en un proceso en lote.

2.4 Objetivo general

Remover Cr(VI) de soluciones acuosas con biomasa de *Spirulina maxima* en un proceso en lote.

2.6 Objetivos específicos

- Caracterizar la biomasa de *Spirulina maxima*.
- Estudiar el efecto de pH, dosis de biomasa, tiempo de contacto y concentración inicial en el proceso de remoción de Cr(VI) con biomasa de *Spirulina maxima*.
- Realizar el estudio cinético de remoción de Cr(VI) por biomasa de *Spirulina maxima*, en lote.
- Determinar la capacidad de reducción de *Spirulina maxima*.
- Evaluar la desorción de cromo posterior a la remoción de Cr(VI) por biomasa de *Spirulina maxima*.
- Evaluar la capacidad de remoción de Cr(III) de *Spirulina maxima*.

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Caracterización de la biomasa de *Spirulina maxima*

3.1.1 Titulaciones ácido-base

Para llevar a cabo la caracterización de las propiedades ácidas y básicas presentes en los sitios activos superficiales del material biológico de *Spirulina maxima*, se realizó una curva de titulación graficando el valor de pH contra el volumen (mL) de titulante añadido, similar al realizado De-Oliveira- Brito, *et al.* (2010).

Inicialmente se agregaron 0.5 g de biomasa a dos tubos que contenían 50 mL de solución de HCl 0.01 N ó NaOH 0.01 N, respectivamente. Los tubos se mantuvieron en agitación constante a 120 rpm y una temperatura de 25 °C durante un periodo de 24 horas. Posteriormente, el sólido es removido de la suspensión mediante centrifugación a 3000 rpm por 4 min. Las titulaciones fueron realizadas por triplicado añadiendo HCl 0.01 N para sitios básicos y NaOH 0.01 N para sitios ácidos, hasta alcanzar un valor de pH constante en las soluciones, utilizando un pH metro (HANNA Instruments 211).

Las concentraciones de los sitios activos en la superficie de ***Spirulina maxima*** se calcularon mediante la ecuación 29:

(29)

$$C_{sa} = \frac{V_0(C_0 - C_f) \times 1000}{m}$$

Donde:

C_{sa} = Concentración de los sitios activos, mEq g⁻¹

V_0 = Volumen inicial de la solución a neutralizar, mL

C_0 = Concentración inicial de la solución neutralizante, Eq g⁻¹

C_f = Concentración final de la solución neutralizante Eq g⁻¹

m = Cantidad de biomasa, g

La determinación de la concentración final de la solución neutralizante se realizó utilizando la siguiente ecuación:

$$C_f = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (30)$$

Donde:

C_T = Concentración de la solución titulante (HCl y NaOH), Eq L⁻¹

V_T = Volumen utilizado de la solución titulante, mL

V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, MI

3.1.2 Determinación del punto de carga cero (PCC)

El pH de punto de carga cero (pH_{PCC}) corresponde al pH en el que la superficie de la biomasa se encuentra iónicamente neutra. Esta determinación es importante para dilucidar el mecanismo de biosorción, de esta forma la biosorción de cationes es favorable a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCC}}$, mientras que la biosorción de aniones se ve favorecida a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCC}}$ [89].

El análisis se realizó mediante titulaciones potenciométricas, agregando diferentes volúmenes de HCl y NaOH 0.1 N en diferentes tubos para centrifuga (BD Falcon) de 50 mL., aforados a 25 mL con una solución de NaCl 0.1 N preparada previamente con agua desionizada. Posteriormente, se agregó 0.1 g de biomasa de *Spirulina maxima* y después de 24 horas de agitación a 120 rpm y 25 °C, la suspensión resultante fue centrifugada a 3000 rpm (centrífuga, DSC-1512 SD-1) y se cuantificó el pH de cada solución (potenciómetro, HANNA Instruments 211) [90].

El experimento se realizó por triplicado, y se realizó un blanco para cada experimento en condiciones similares pero sin adición de biomasa. Los diferentes volúmenes agregados de HCl y NaOH 0.1 N, se presentan en la tabla 8, así como el número de experimentos realizados para el análisis.

TABLA VIII
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DEL
PUNTO DE CARGA CERO (pH_{PCC})

EXPERIMENTO	HCl 0.1 N (mL)	EXPERIMENTO	HCl 0.1 N (mL)
CONTROL	0	CONTROL	0
1	0.2	10	8
2	0.4	11	6
3	0.8	12	4
4	1.2	13	2
5	1.6	14	1.6
6	2	15	1.2
7	4	16	0.8
8	6	17	0.4
9	8	18	0.2

Las concentraciones de H⁺ y OH⁻ adsorbidos sobre la superficie son iguales en el PCC, y por lo tanto la carga de la superficie es neutra. El valor del pH_{PCC} puede ser determinado en la intersección con el eje de las abscisas en la gráfica de distribución de carga superficial, la cual presenta el número de iones liberados en función del pH del medio.

Para realizar el cálculo de los iones liberados, se utilizó la ecuación 31.

$$IL = \frac{(V_b - V_a)(N)}{m} \quad (31)$$

Donde:

IL = Número de iones liberados, mEq g^{-1}

V_a, V_b = Volumen de NaOH 0.1 N empleado en el experimento y blanco

N = Normalidad de la solución de NaOH y HCl, mEq L^{-1}

m = Cantidad de biomasa, g

Cabe mencionar que los cambios de pH se representan en función del volumen de NaOH 0.1 N empleado, en donde los volúmenes utilizados de HCl 0.1 N son interpretados como valores negativos de NaOH 0.1 N.

Se realiza la comparación de la muestra y el blanco, de tal forma que cuando se añade una misma cantidad de NaOH 0.1 N, estos presentaran un diferente valor de pH, hasta obtener un pH común para ambos en el que se requiere una misma cantidad de NaOH 0.1 N agregada, representando así el pH_{PCC} para la biomasa de ***Spirulina maxima***.

3.1.3 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier

Se realizaron los espectros de infrarrojo de la biomasa de ***Spirulina maxima*** libre y después de estar en contacto con 100 mg L^{-1} de soluciones de Cr(VI) y Cr(III), para identificar los grupos funcionales presentes en la biomasa y las modificaciones que pudieran tener al remover el metal en sus formas hexavalente y trivalente. Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (Spectrum One, Perkin Elmer) con un intervalo de medición de $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

De acuerdo con los grupos funcionales que son característicos de compuesto orgánicos en biomosas, en la tabla 9 se presentan sus absorciones fundamentales en espectroscopia infrarroja.

TABLA IX
GRUPOS FUNCIONALES CARACTERÍSTICOS DE BIOMASAS Y SUS
ABSORCIONES FUNDAMENTALES EN INFRARROJO

Grupo funcional	Frecuencia (cm⁻¹)	Intensidad	Características
Hidroxilo	3640-3100	Aguda	En (3500-3200) cm ⁻¹ también aparecen las aminas y la pequeña señal de sobretono del carbonilo.
	Puentes de hidrógeno:		
	3600-3500 (dímeros)	Ancha (polímeros)	
Carboxilo	3400-3200 (polímeros)		Debido a puentes de hidrógeno. Característica a grupos carbonilos
	3500-2200	Ancha	
Amino (N-H) flexión	1725-1700	Intensa	Flexión tijera. Muy particular para aminas primarias y secundarias.
	1640-1560 (primarias)	Mediana	
Amino (N-H) estiramiento	900-650 (secundarias)	Mediana-ancha	Pequeña en N-heterociclos.
	3500-3400 (primarias)	Ancha	
Amino (C-N) estiramiento	3350-3310 (secundarias)	Ancha	También se presenta con: C=N (1690-1640) cm ⁻¹ de estiramiento.
Éster	1230-1030	Mediana	Dos señales en aminas terciarias. Característica del grupo carbonilo.
	1750-1715	Intensa	

La técnica de espectroscopia infrarroja (IR) es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra provoca cambios en los estados vibracionales de las moléculas características del material analizado. La absorción de la radiación es indicativa de los tipos de enlaces y grupos funcionales que forman parte de la superficie del mismo.

3.1.4 Análisis elemental

Se realizó este análisis utilizando un equipo Perkin Elmer 2400 Elemental Analysis, que permite la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, pudiendo determinar la cantidad de oxígeno como la diferencia del 100%.

La biomasa de *Spirulina maxima* previamente fue quemada en un exceso de oxígeno. Se utilizó la masa de los productos de combustión (NO₂, CO₂, SO₂, y H₂O) para calcular de cada uno de los elementos.

3.2 Experimentos de remoción de Cr(VI)

3.2.1 Preparación de solución sintética de Cr(VI)

Las soluciones de Cr(VI) se realizaron por dilución con agua desionizada de una solución madre estandarizada de 1000 mg L⁻¹ de una sal de Cr(VI). Las soluciones preparadas a la concentración requerida mediante dilución, se midieron por Espectroscopia de UV-Vis y por Espectroscopia de Absorción

Atómica, para conocer la concentración de sorbato inicial real al llevar a cabo los experimentos de remoción. El pH de las soluciones se ajustó con H₂SO₄ 0.1 N y NaOH 0.1 N.

3.2.2 Efecto del pH

Para la determinación del efecto que tiene el pH sobre la remoción de Cr(VI) utilizando biomasa de *Spirulina maxima*, se realizó un estudio en dónde diferentes soluciones a una misma concentración de Cr(VI) fueron preparadas y ajustadas a diferentes valores de pH (1,2,3,4,5) de trabajo, con el fin de establecer el pH con el que un mayor porcentaje de Cr(VI) es removido y así realizar las cinéticas e isothermas de remoción del metal.

La biomasa fue pesada (0.02 g) en una balanza analítica y agregada a diferentes tubos de 50 mL de capacidad, posteriormente se agregó un mismo volumen (20 mL) de las soluciones de Cr(VI) previamente preparadas. El experimento se realizó por triplicado y cada tubo se dejó en agitación constante (Incubadora orbital INO-650V-7) a 120 rpm y durante un tiempo de 3 horas.

3.2.3 Efecto de la dosis de biomasa de *Spirulina maxima*

En este estudio se pesaron diferentes cantidades de biomasa de *Spirulina maxima*, cuyas dosis fueron (1, 2, 3, 4, 5 y 6) g L⁻¹, las cuáles se agregaron en tubos con capacidad de 50 mL y se añadió 20 mL de una solución de Cr(VI) con

una concentración de 100 mg L^{-1} ajustada a un pH de 1, para todos los experimentos. El tiempo de contacto fue de 3 horas, cuyos tubos se dejaron en agitación constante de 120 rpm a una temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.4 Efecto del tiempo de contacto

Para el análisis del efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de Cr(VI) por biomasa de *Spirulina maxima* se realizaron pruebas utilizando un mismo volumen de solución de Cr(VI) a una concentración establecida, esto es, 20 mL de una solución de 100 mg L^{-1} de Cr(VI), que fue añadido a diferentes tubos que contenían 0.06 g (3 g L^{-1}) de biomasa de *Spirulina maxima* previamente pesada. Los tubos con las muestras se dejaron en agitación constante a 120 rpm durante diferentes periodos de tiempo de contacto (3,6,9, 24, 48, 72 y 96) horas, el pH de trabajo de las muestras se ajustó utilizando H_2SO_4 0.1 N, los experimentos se realizaron por triplicado bajo las mismas condiciones.

3.2.5 Efecto de la concentración inicial de Cr(VI)

Se realizó un estudio para determinar el efecto que tiene la concentración inicial de Cr(VI) sobre su remoción con biomasa de *Spirulina maxima*. Para ello, se prepararon soluciones de Cr(VI) de diferentes concentraciones (10, 50, 100, 150, 200 y 300) mg L^{-1} , se agregó 20 mL de cada solución a tubos con

capacidad de 50 mL, que contenían 0.04 g (2 g L^{-1}) de biomasa de ***Spirulina maxima***, los cuales se dejaron en contacto por un tiempo de 96 horas a 120 rpm y una temperatura de 25 °C.

Los experimentos se realizaron por triplicado para cada concentración inicial de Cr(VI) utilizada.

3.2.6 Cinética de remoción de Cr(VI)

En base a las pruebas anteriores, se determinaron las mejores condiciones en las que se llevó a cabo la remoción de Cr(VI) por biomasa de ***Spirulina maxima***. Para realizar los estudios cinéticos, se siguió el mismo procedimiento de las pruebas anteriormente descritas, en donde, 0.04 g de biomasa se puso en contacto con 20 mL de una solución de 109.6 mg L^{-1} de Cr(VI) a diferentes tiempos de contacto. La finalidad de variar el tiempo de contacto biomasa-Cr(VI), es medir la tasa de remoción, es decir, determinar la cantidad de Cr(VI) que remueve la biomasa de ***Spirulina maxima***, con respecto al tiempo. Los experimentos se realizaron por triplicado, y se mantuvieron en agitación constante a 120 rpm a una temperatura de 25 °C.

3.2.8 Análisis de Cr(VI)

3.2.8.1 Curva de calibración

Para llevar a cabo el análisis de Cr(VI), se realizó una curva de calibración de acuerdo al procedimiento descrito en la Norma Mexicana (NMX-AA-044-SCFI-2001) para la determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

A partir de una solución estándar de Cr(VI) de 1000 mg L^{-1} , se tomó una alícuota de 10 mL y se agregó a un matraz de aforación de 100 mL, la cual se aforó utilizando agua desionizada para obtener una solución patrón de Cr(VI) de 100 mg L^{-1} . Se midieron diferentes volúmenes de la solución patrón de Cr(VI) agregados y aforados en un matraz de 50 mL para obtener disoluciones estándar en el intervalo de 0.1 a 1 mg L^{-1} de Cr(VI). Los volúmenes tomados para la preparación de las diferentes disoluciones, se presentan en la tabla 10.

TABLA X
VOLÚMENES DE CONCENTRACIÓN ESTÁNDAR PARA LA
DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN POR UV-VIS

Volumen de la solución patrón (mL)	Volumen total (mL)	[Cr(VI)] (mg L^{-1})
0	50	0
0.05	50	0.1
0.1	50	0.2
0.2	50	0.4
0.3	50	0.6
0.4	50	0.8
0.5	50	1

3.2.8.2 Método colorimétrico (Reacción óxido-reducción)

Después de transcurrir el tiempo de contacto entre la biomasa de *Spirulina maxima* y la solución de Cr(VI) en el proceso de remoción, se lleva a cabo la separación de la biomasa mediante centrifugación (Centrífuga, DSC-1512 SD-1) a 3000 rpm por un tiempo de 3 min. Después de la separación, se retira el sobrenadante y se añade a un tubo para centrífuga de 50 mL, posteriormente se toma una alícuota de la solución libre de biomasa de tal forma que la muestra a medir se encuentre en un rango de concentración (0.1 - 1) ppm dentro de la curva de calibración previamente realizada.

La alícuota se agrega a un matraz de aforación de 50 mL, el cuál es aforado con una solución de H₂SO₄ 0.2 N para ajustar a un pH ácido (1-3) establecido por la Norma Mexicana (NMX-AA-044-SCFI-2001).

La determinación de la concentración de las soluciones de Cr(VI), se realizó por espectrofotometría UV-visible (Espectrofotómetro Genesys 10S UV-VIS) usando el método colorimétrico con 1,5- Difenilcarbazida.

Las soluciones de Cr(VI) se hacen reaccionar con la 1,5- Difenilcarbazida agregando 1 mL del reactivo y se deja en contacto durante un tiempo de 10 min, para que se lleve a cabo la reacción.

Debido al pH ácido de la solución, se forma un complejo rojo-violeta como resultado de la oxidación simultánea de la difenilcarbazida a difenilcarbazona, la reducción de Cr(VI) a Cr(III), y la quelación del Cr(III) por difenilcarbazona [93].



Se mide la absorbancia frente a un blanco preparado en las mismas condiciones que las soluciones de Cr(VI), agregando 50 mL de agua desionizada a un matraz de aforación y se añade 1 mL de difenilcarbazida. Una vez ajustado el blanco en el espectrofotómetro, se leen las muestras de Cr(VI) utilizando una longitud de onda de trabajo de 540 nm. La absorbancia leída por el equipo de medición, se inserta en la ecuación obtenida en la curva de calibración realizada (Fig. 6). Es muy importante considerar el factor de dilución utilizado para las soluciones de Cr(VI).

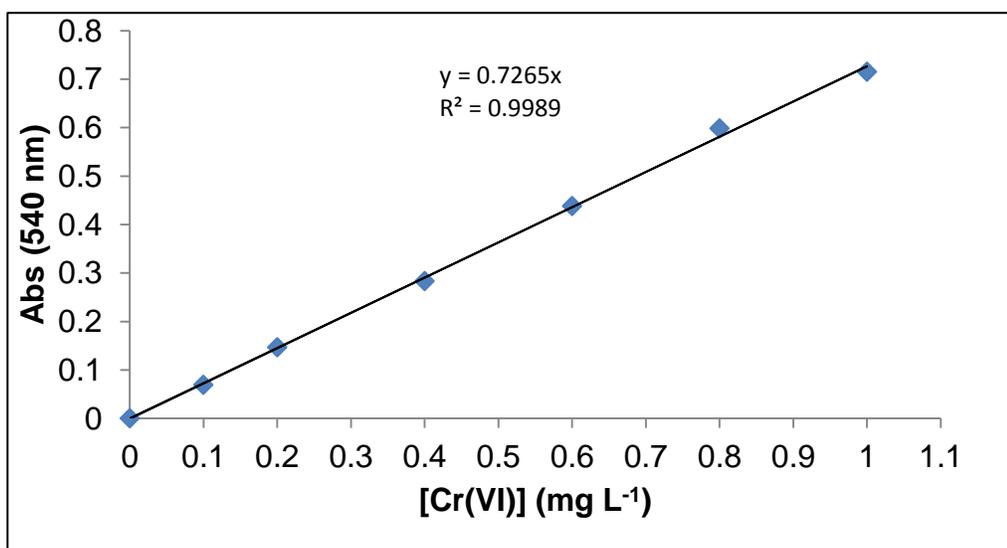


Figura 6. Curva de calibración para la determinación de Cr(VI) por UV-Vis.

3.2.8.3 Análisis de Cromo total

El análisis de cromo total de las soluciones de Cr(VI) resultantes de las pruebas de remoción, es importante para determinar el mecanismo del proceso, ya que mediante este método se puede identificar si el Cr(VI) es reducido a Cr(III) durante el mismo.

Para este estudio, se utiliza la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AAE) y se utilizó un espectrofotómetro GBC-932 AA. Se realizaron soluciones estándar de Cr(VI) en un rango de concentración de 1 a 20 mg L⁻¹ para la calibración del equipo de medición y las soluciones de Cr(VI) resultantes de la remoción fueron diluidas hasta un rango de concentración dentro de la curva realizada.

La concentración de Cr(III) presente en las soluciones, se calcula de la diferencia entre la concentración de Cr total obtenida por esta técnica y la que se obtuvo de Cr(VI) por espectroscopia de UV-Vis.

3.3 Pruebas de adsorción/desorción

Se realizaron pruebas de desorción para determinar el tipo de especie de cromo secuestrado por la biomasa. Se utilizaron dos tipos de eluentes (NaOH y HCl), a diferentes concentraciones. Las condiciones experimentales se presentan en la tabla 11, los experimentos se realizaron por triplicado con un blanco por cada muestra.

TABLA XI
**CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS PRUEBAS DE ADSORCIÓN-
 DESORCIÓN DE CROMO**

Eluentes	[Cr(VI)]₀ (mg L⁻¹)	Biomasa (g L⁻¹)	Volumen (mL)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
NaOH 0.1 N	111.14	3	20	96	25
NaOH 0.01 N	111.14	3	20	96	25
HCl 0.1 N	111.14	3	20	96	25
Blanco NaOH 0.1 N	111.14	0	20	96	25
Blanco NaOH 0.01 N	111.14	0	20	96	25
Blanco HCl 0.1 N	111.14	0	20	96	25

Las muestras que se obtuvieron por cada experimento, se analizaron por espectroscopia de UV-Vis y espectroscopia de Absorción Atómica, para la determinación de Cr(VI) y Cr(III), respectivamente.

3.3.1 Carbono orgánico total (COT)

Se determinó la concentración de carbono orgánico total en las muestras resultantes de la desorción, así como de los blancos realizados. Para el estudio, se utilizó el método de Lange LCK 383 para un rango de concentración de 1-100 mg L⁻¹. Este examen se utiliza comúnmente para medir indirectamente la cantidad de compuestos orgánicos en el agua. Las muestras líquidas obtenidas de la desorción, así como los blancos, se sometieron inicialmente a una etapa de eliminación de carbono inorgánico (IC). La muestra restante libre de carbono

inorgánico se oxida, y el dióxido de carbono generado a partir del proceso de oxidación está directamente relacionado con el carbono orgánico total (COT).

3.4 Determinación de la capacidad de reducción

El método utilizado para evaluar la capacidad de reducción de la biomasa de *Spirulina maxima* es el propuesto por Park *et al.* (2004), el cual consiste en realizar un experimento de remoción utilizando una cantidad de biomasa limitante, es decir, que la relación de la concentración de biomasa sea muy pequeña en comparación a la concentración de Cr(VI) utilizada. El tiempo de contacto del experimento debe ser extenso, de tal forma que se agote la capacidad reductora de la biomasa. Se utilizó una dosis de biomasa de 0.5 g L⁻¹, la cuál se puso en contacto con 20 mL de una solución de 500 mg L⁻¹ de Cr(VI), durante 20 horas de tiempo de contacto. Los experimentos se realizaron por triplicado, con agitación constante a 120 rpm y una temperatura de 25 °C.

La capacidad de reducción se evaluó en base a la ecuación 33.

$$C^* = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_f}{[B]} \quad (33)$$

Dónde:

$[Cr(VI)]_0$ = Concentración inicial de Cr(VI), mg L⁻¹

$[Cr(VI)]_f$ = Concentración final de Cr(VI), mg L⁻¹

$[B]$ = Concentración de la biomasa, g L⁻¹

3.5 Estudio de remoción de Cr(III)

3.5.1 Preparación de soluciones sintéticas de Cr(III)

Una solución stock de cloruro de cromo (III) fue preparada disolviendo 0.513 g de CrCl_3 en 100 mL de agua desionizada para obtener una concentración de 1000 mg L^{-1} . Las soluciones de trabajo a una concentración de 100 mg L^{-1} se prepararon por dilución de la solución stock realizada previamente.

3.5.2 Determinación de las condiciones experimentales

Para la determinación de las condiciones experimentales bajo las cuáles se llevaron a cabo los estudios cinéticos de remoción de Cr(III), así como las isotermas de remoción, se realizaron diversas pruebas variando el pH inicial de las soluciones de trabajo de Cr(III). En base al diagrama de especiación para las especies de Cr(III), el pH fue variado en un rango de 3-4 en donde dichas especies no precipitan en el medio

Se utilizó una dosis de biomasa de 2 g L^{-1} , la cual se puso en contacto con 20 mL de una solución de Cr(III) a una concentración de 136.64 mg L^{-1} . Los tubos experimentales se pusieron en agitación constante a 120 rpm, con una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante un tiempo de contacto de 3, 6, 24, 48 y 72 horas. La determinación a diferentes tiempos, es para evaluar el porcentaje de remoción de Cr(III) por *Spirulina maxima* a un tiempo determinado. Los

experimentos se realizaron por triplicado para cada valor de pH y tiempo de contacto.

3.5.3 Estudio cinético de Cr(III)

El estudio cinético para la remoción de Cr(III) por biomasa de *Spirulina maxima*, se realizó en un sistema en lote en base a los resultados obtenidos por el análisis de las condiciones experimentales. Se preparó una solución de 101.73 mg L⁻¹ de CrCl₃, a partir de una solución stock de 1000 mg L⁻¹ previamente preparada. Se pesó una dosis de biomasa de 2 g L⁻¹, la cual se puso en contacto con 20 mL de la solución de CrCl₃, durante diferentes tiempos, esto es, 3, 6, 24, 48, 72 96, 120, 144, 168, 192 y 216 horas. El pH de trabajo establecido en base a los resultados de los experimentos previos, fue de 3, y que a ese pH se encontró un mayor porcentaje de remoción, las muestras se realizaron por triplicado y, se dejaron en agitación constante a 120 rpm y 25 °C de temperatura.

3.5.4 Isotherma de adsorción de Cr(III)

Diferentes soluciones de Cr(III) son preparadas con concentraciones en un rango de (10-300) mg L⁻¹, a partir de una solución stock de 1000 mg L⁻¹ de CrCl₃. En diferentes tubos de 50 mL de capacidad, que contienen 2 g L⁻¹ de dosis de biomasa previamente pesada, se agrega la solución de Cr(III) ajustada

a pH 3 y se dejan en agitación a 120 rpm. El tiempo de contacto se estableció en base a los datos cinéticos obtenidos, en donde se observó el tiempo en que el sistema llega al equilibrio, esto es, 216 horas. Los experimentos se realizaron por triplicado a una temperatura de 25 °C.

3.5.5 Análisis de Cr(III)

El análisis de Cr(III) posterior al proceso de remoción con biomasa de *Spirulina maxima*, así como de las soluciones iniciales, se realiza por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAE).

Diferentes soluciones estándar fueron realizadas utilizando una solución estandarizada de 1000 mg L⁻¹ en un rango de (1-15) mg L⁻¹ para la calibración del equipo, previa al análisis de las muestras.

3.6 Disposición de los residuos generados

Los residuos generados en la presente investigación se dispusieron de acuerdo a lo especificado en el reglamento de los laboratorios y de seguridad e higiene de la Facultad de Ciencias Químicas, en contenedores correspondientes para residuos tóxicos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Caracterización del material biosorbente

4.1.1 Determinación de sitios ácidos y básicos totales y del pH_{pcc}

A partir de titulaciones potenciométricas, se caracterizó y cuantificó los grupos funcionales ácido-base totales (Tabla 12), que posee la biomasa de *Spirulina maxima* y que están involucrados en el proceso de biosorción.

TABLA XII
RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y
BÁSICO TOTALES

Grupos	mEqg⁻¹	%
Ácidos totales	0.260	43.3
Básicos totales	0.340	56.7

Para *Spirulina máxima* se observa una cantidad mayoritaria de sitios básicos con respecto a los sitios ácidos, ambos sitios cercanos al 50% de los sitios totales presentes en *Spirulina*, lo que refleja un carácter casi neutro de la biomasa. Esta característica nos indica que el proceso de biosorción pudiera verse favorecido para la remoción de aniones del Cr(VI), ya que al presentar una mayor cantidad de sitios básicos y por consiguiente una carga positiva

mayoritaria en la superficie, facilitaría la atracción del metal. Por otro lado, debido al alto contenido de sitios ácidos que también posee la biomasa, los grupos donadores de electrones característicos de estos grupos, pudieran ocasionar la reducción del Cr(VI) a Cr(III), por lo que también, la remoción de Cr(III) por dichos grupos, sería factible de estudiar.

La determinación del punto de carga cero (pH_{PCC}), es también una característica importante ya que al poner en contacto la biomasa con una solución acuosa, se genera una carga en la superficie del biomaterial, como resultado de las interacciones entre los iones de la solución y los grupos funcionales en la superficie de la biomasa, La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución, nos proporciona información para explicar la capacidad del biomaterial para adsorber ciertos iones. Por lo tanto, en la figura 7 se muestra la cantidad de iones liberados (mEq g^{-1}) como una función del pH de la solución, siendo el punto que intersecciona con el eje de las abscisas, el valor del pH_{PCC} [95].

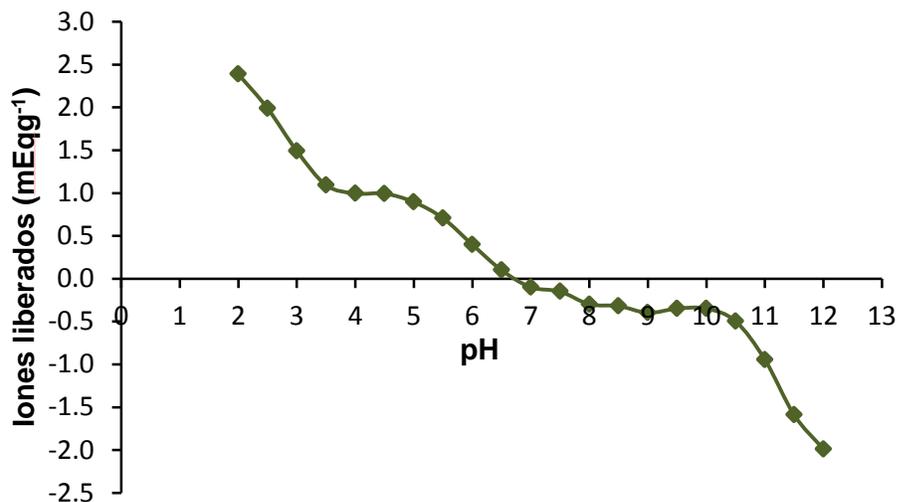


Figura 7. Distribución de la carga superficial neta y el valor de pH_{PCC} de *Spirulina maxima*.

La figura 7 acentúa el carácter básico que presenta la biomasa de *Spirulina maxima*, en donde se observa el pH_{PCC} con un valor de 6.7, es muy cercano al valor neutro de pH. Este resultado nos indica que en soluciones con un pH por debajo del pH_{PCC} , la distribución de carga superficial neta de la biomasa de *Spirulina maxima* sería mayormente positiva, pero sucede todo lo contrario para un pH mayor a 6.7.

4.1.2 Análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, permite determinar la naturaleza de los grupos funcionales superficiales de *Spirulina maxima*.

La figura 8 muestra el espectro de *Spirulina maxima* nativa, presentando bandas con intensidad y localización diferentes, demostrándose así la existencia de diversos grupos funcionales superficiales, que es característico de la naturaleza heterogénea que posee la superficie celular de la biomasa de *Spirulina maxima*. Para identificar el tipo de enlace químico correspondiente a cada banda de absorción, se utilizaron tablas de interpretación de espectros infrarrojos [91].

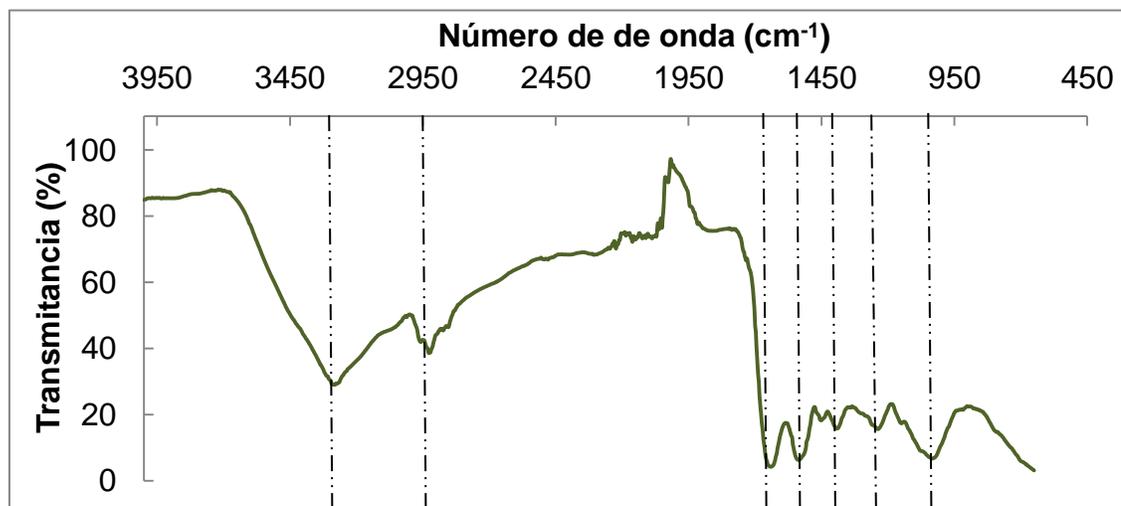


Figura 8. Espectro FTIR de biomasa de *Spirulina maxima* nativa.

La banda ancha presente alrededor de 3300 cm^{-1} , es característico de vibraciones de los grupos -OH y $\text{-NH}_{(s)}$, provenientes de glucosa y proteínas, respectivamente [96]. El pico de absorción identificado en 2928 cm^{-1} es particular del enlace $\text{-CH}_{(s)}$. A la derecha, en la zona de la huella dactilar, la banda encontrada alrededor de 1645 cm^{-1} es atribuida a los grupos C=O de ácidos carboxílicos [97] provenientes de aminoácidos, ácidos grasos o éster [100], también atribuido a amidas primarias. En 1534 cm^{-1} , se localizan los grupos $\text{-NH}_{(f)}$ de amidas secundarias [99], en 1451 y 1392 cm^{-1} se encuentran las bandas características del enlace $\text{-CH}_{(f)}$, y en 1032 cm^{-1} se asigna a la vibración $\text{-CN}_{(s)}$ de fracciones proteicas

Datos similares fueron presentados en otros estudios, por ejemplo *Ecklonia sp.*, y *Spirulina sp.*, biomásas similares a la analizada en el presente trabajo [100].

4.1.3 Análisis elemental

El análisis elemental de las muestras secas de la biomasa de *Spirulina maxima*, se realizó para determinar la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre que posee en su composición, pudiendo cuantificarse el oxígeno como la diferencia a 100 (tabla 13).

TABLA XIII
ANÁLISIS ELEMENTAL DE *Spirulina maxima* NATIVA

Biomasa	C, %	H, %	O, %	N, %	S, %
<i>Spirulina maxima</i>	43.85	8.52	39.0	7.12	1.51

Los resultados del análisis elemental muestran que el elemento principal de la biomasa utilizada en el presente estudio, es el carbono con un 43.85% de su peso seco. La cantidad significativa de oxígeno (39%) que conforma a la biomasa de *Spirulina maxima* muestra el amplio contenido de grupos oxigenados, tales como los grupos carboxilo. Por otro lado, la cantidad de nitrógeno ratifica la presencia de grupos aminos en la composición de la biomasa de *Spirulina maxima*, con un valor del 7.12%. El porcentaje de hidrógeno fue del 8.52% y en menor cantidad el azufre con un 1.51% de su peso seco. Cabe mencionar, que no fue posible la comparación de los resultados obtenidos en el presente trabajo con otras investigaciones realizadas, debido a que no se encontró en la literatura, reportes de análisis elemental para la caracterización de cianobacterias.

4.2 Estudios de biosorción de Cr(VI)

4.2.1 Efecto del pH

De acuerdo con los resultados obtenidos al evaluar el efecto que tiene el pH de la solución acuosa del metal, y, su influencia directa en la remoción de Cr(VI), se encontró el valor de pH favorable para la remoción de Cr(VI). En la figura 9, se presentan los datos experimentales obtenidos, por un lado, la concentración normalizada de Cr(VI) resultante en un tiempo de contacto de 3 horas entre la biomasa y la solución de Cr(VI), y por el otro, el porcentaje de remoción resultante para cada experimento.

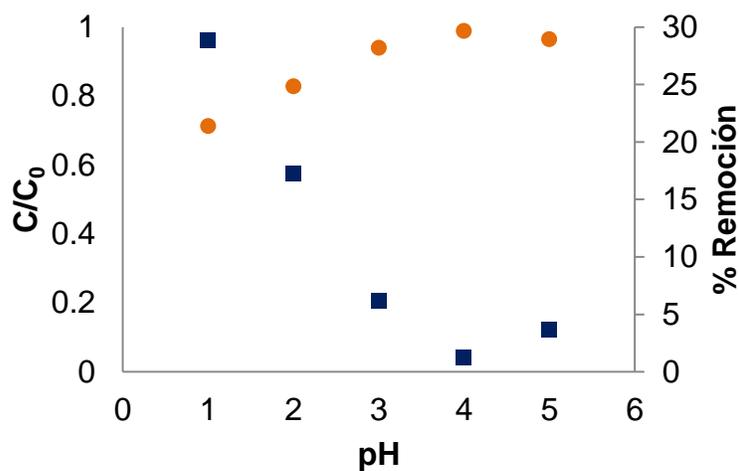


Figura 9. Efecto del pH en la biosorción de Cr(VI). Condiciones: dosis de biomasa, 1 g L⁻¹; concentración inicial de Cr(VI), 100 mg L⁻¹; tiempo de contacto, 3 h; temperatura, 25 °C. (●), concentración final de Cr(VI); (■) porcentaje de remoción.

Los datos experimentales de porcentaje de remoción y concentración final del sorbato, aumenta y disminuye, respectivamente, cuando el pH es variado de

5 a 1, siendo el valor de pH 1, el que obtuvo el mayor porcentaje de remoción, en un mismo tiempo de contacto.

Este efecto puede deberse a que existe una carga neta positiva en la superficie de la biomasa, mientras menor sea el valor de pH. Las especies de Cr(VI), por su parte, a un valor de pH menor a 3, existe en sus formas aniónicas HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, favoreciendo su remoción por la biomasa, la cual se encuentra protonada principalmente. Sin embargo, como se presentó anteriormente, el pH de la solución puede provocar la oxidación de la biomasa y por consiguiente la reducción de Cr(VI).

Otras investigaciones presentan el efecto del pH sobre la biosorción del Cr(VI), un estudio revela que el proceso fue dependiente del pH al utilizar la cianobacteria *Nostoc muscorum* como biosorbente. Al igual que en los datos experimentales obtenidos en este estudio, ellos encontraron que el proceso se favorecía en intervalos de pH bajos (1-3), pero con la diferencia de que la mayor remoción de Cr(VI) del 93.02%, la obtuvieron a un pH 3 y no a pH 1 como se obtuvo en este caso, lo que pudiera deberse a un tiempo de contacto mayor de biomasa-Cr(VI) al que fue utilizado en esta investigación y que no es reportado por los autores [79].

Por su parte, Park *et. al.*, (2004), analizaron el efecto del pH en sus experimentos de biosorción y su influencia sobre la reducción del Cr(VI) con biomasa de *Ecklonia sp.* Estos autores evaluaron el consumo de protones

durante la eliminación del Cr(VI), variando el pH de la solución inicial en un rango de 1 a 5, de la misma forma en que se realizó en este estudio. Ellos obtuvieron que la tasa de eliminación (mg h^{-1}) del Cr(VI) aumentó con la disminución del pH, el mismo efecto resultante en el presente trabajo. El tiempo de contacto fue variado de 12 a 480 h, hasta lograr la eliminación completa del metal.

De igual forma que en esta investigación, los datos experimentales arrojaron que la eliminación completa en un menor tiempo de contacto la obtuvieron a un valor de pH 1, sin embargo, ellos encontraron que la eficiencia del Cr total era: 16.7% a pH 1, 73.2% a pH 3 y 57.2% a pH 5, indicando que a pH 1 el Cr(VI) se redujo a Cr(III) [64].

4.2.2 Efecto de la dosis de biomasa

Los resultados del porcentaje de remoción de Cr(VI) como función de la dosis de biomasa, se muestra en la figura 10, en donde se observa que a mayor concentración de biomasa, el porcentaje de remoción es mayor, hasta alcanzar el agotamiento total del metal con la mayor dosis de biomasa utilizada de 5 a 6 g L^{-1} , en un mismo tiempo de contacto (48 h) para todos los casos.

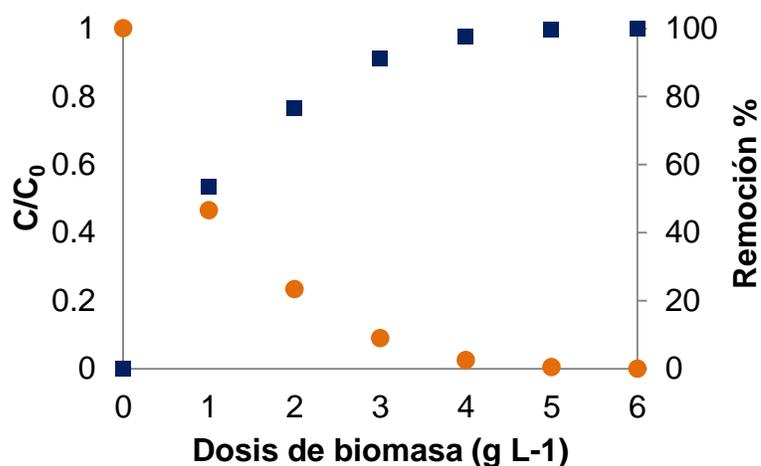


Figura 10. Efecto de la dosis de biomasa en la biosorción de Cr(VI) a pH, 1; concentración inicial de Cr(VI), 100.08 mg L⁻¹; tiempo de contacto, 48 h; temperatura, 25 °C. (●), concentración final de Cr(VI); (■) porcentaje de remoción.

Estos resultados nos indican la alta dependencia de la concentración inicial del biosorbente, lo que es muy importante para el uso de la biosorción como un proceso industrial susceptible [102], ya que aun cuando se logre la eliminación total del metal en solución, es necesario estudiar la capacidad del biosorbente que se ve disminuida al aumentar la dosis.

Diversos investigadores han reportado que el aumento en el porcentaje de eliminación, a mayores dosis de biosorbente, es debido a la mayor disponibilidad de los sitios intercambiables o área superficial [102][103][104].

Resultados similares fueron encontrados en un estudio realizado para la biosorción de Cr(VI) a partir de *Sargassum muticum*, en donde obtuvieron un porcentaje de biosorción de Cr(VI) menor, al utilizar una dosis de biomasa de

0.5 g L⁻¹. El porcentaje de biosorción aumentó del 71 al 83%, cuando incrementaron la dosis de biomasa a 2 g L⁻¹.

En la presente investigación, el efecto de la dosis de biomasa tuvo el mismo efecto al aumentar del 53 al 100% el porcentaje de remoción, cuando la dosis de biomasa fue incrementada de 1 a 6 g L⁻¹. Las condiciones utilizadas para la biosorción de Cr(VI) por *Sargassum muticum* fueron: tiempo de contacto de 48 h, pH 2 y una concentración inicial de Cr(VI) de 10 mg L⁻¹. Mientras que los resultados obtenidos en el presente trabajo, con una dosis de biomasa de 2 g L⁻¹, tiempo de contacto de 48 h, pH 1 y una concentración inicial de 100 mg L⁻¹, el porcentaje de biosorción de Cr(VI) alcanzado fue de 76.7% [105].

4.2.3 Efecto del tiempo de contacto

La biosorción de Cr(VI) por biomasa de *Spirulina maxima* como una función del tiempo, fue estudiada y es representada en la figura 11. Los datos experimentales indican que a un mayor tiempo de contacto biomasa-Cr(VI), la cantidad de iones metálicos de Cr(VI) removidos aumenta hasta agotarlos completamente de la solución, de esta forma se alcanza un porcentaje de remoción del 100%.

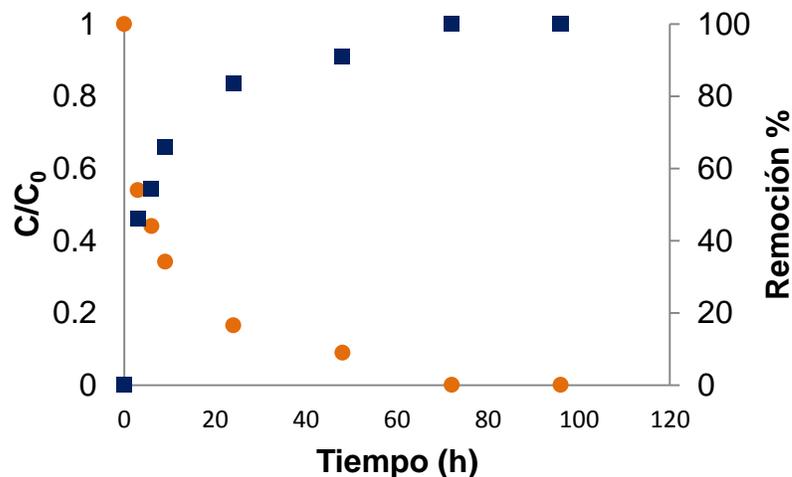


Figura. 11 Efecto del tiempo de contacto en la biosorción de Cr(VI) a pH, 1; dosis de biomasa, 3 gL⁻¹; Concentración inicial de Cr(VI), 100.08 mgL⁻¹; temperatura, 25 °C. (●), concentración final de Cr(VI); (■) porcentaje de remoción.

Así mismo, podemos observar que en las primeras 20 h de contacto, se alcanza la mayor tasa de eliminación de Cr(VI) hasta del 82% del sorbato total en solución. A partir de ese tiempo y hasta las 96 h que duró el proceso, la tasa de eliminación disminuye, hasta remover el 18% de Cr(VI) restante en la solución.

Un estudio realizado para la remoción de Cr(VI) por biomasa de *Aspergillus niger*, analiza el efecto de la dosis de biomasa con respecto al tiempo de contacto, encontrando que el tiempo requerido para remover completamente el metal de la solución, disminuyó de 192 h a 33 h con el incremento de la dosis de biomasa 5 a 20 g L⁻¹.

Dichos datos experimentales concuerdan con los datos obtenidos en el presente estudio, ya que al estudiar el efecto de la dosis de biomasa (figura 10),

durante un tiempo de 48 h, únicamente las concentraciones de biomasa de 5 y 6 g L⁻¹, logran el 100% de la remoción del metal en la solución. Mientras tanto en la figura 11, se puede observar como al incrementar el tiempo de contacto (192 h) y utilizando una menor dosis de biomasa de 3 g L⁻¹, se alcanza a remover completamente el metal de la solución.

Es importante señalar que las condiciones de biosorción utilizadas para la remoción de Cr(VI) por la biomasa fúngica (*Aspergillus niger*), para la remoción completa del Cr(VI), fue a un pH 2, una dosis de biomasa de 15 g L⁻¹ y una concentración inicial del sorbato de 50 mg L⁻¹. Los que le da cierta ventaja a la remoción de Cr(VI) por biomasa de *Spirulina maxima* analizada en el presente estudio, ya que se utiliza una menor concentración de 3 g L⁻¹ y una mayor concentración del metal (100 mg L⁻¹), obteniendo la eliminación completa del Cr(VI) al mismo tiempo de contacto de 192 h [65].

4.2.4 Efecto de la concentración inicial

Se obtuvo la tasa de remoción (mg h⁻¹) de Cr(VI) siguiendo la disminución de los iones metálicos en el medio con respecto al tiempo, a diferentes concentraciones iniciales de soluto (10, 50, 100, 150, 200 y 300) mg L⁻¹. La figura 12 muestra los datos comparativos de la tasa de eliminación a las diferentes concentraciones de cromo estudiadas.

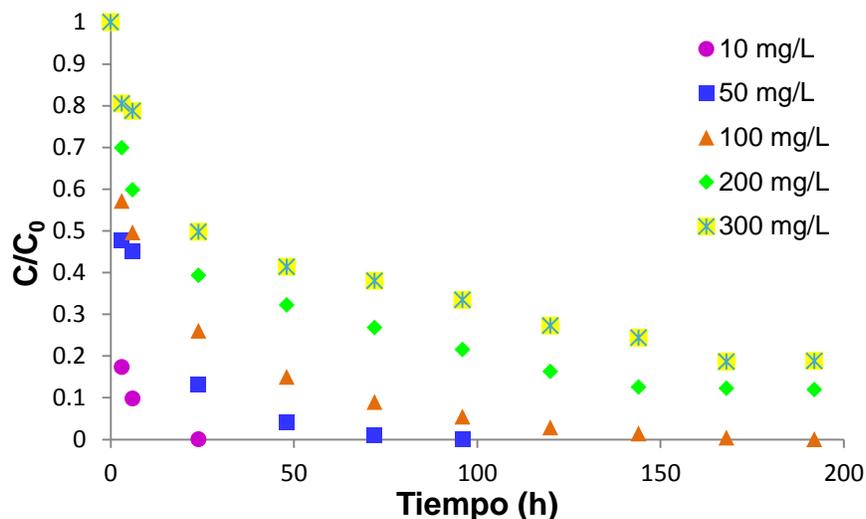


Figura 12. Efecto de la concentración inicial de Cr(VI) en la biosorción de Cr(VI) a: pH, 1; dosis de biomasa, 2 g L⁻¹; tiempo de contacto, 48 h; temperatura, 25 °C.

Se puede observar que a una concentración inicial de 10 mg L⁻¹ de Cr(VI), el tiempo de contacto requerido para la eliminación completa del metal en la solución, fue de 3 h. Al aumentar la concentración inicial de Cr(VI) en la solución de 50 a 100 mg L⁻¹, el tiempo de remoción incrementó de 96 a 192 h, respectivamente, debido a que una mayor concentración de Cr(VI), se requiere un mayor tiempo de contacto para lograr la remoción total del metal en la solución cuando se utiliza una misma cantidad de biomasa. Para concentraciones iniciales mayores de 200 a 300 mg L⁻¹ de Cr(VI), el porcentaje de remoción fue de 88 y 82%, respectivamente, hasta alcanzar una concentración de Cr(VI) invariable en un periodo de 192 h.

A partir de los datos experimentales, es posible observar que la velocidad de biosorción es alta al principio del proceso, después de este periodo, la

cantidad de iones metálicos removidos disminuye hasta alcanzar el agotamiento total del metal o el equilibrio, como consecuencia de la saturación de la biomasa.

En un estudio realizado con *Aspergillus niger* se examinó la remoción de Cr(VI) en función del tiempo de contacto y de la concentración inicial de Cr(VI) (25 a 200 mg L⁻¹). La velocidad de eliminación de Cr(VI) reportada muestra un aumento a medida que la concentración inicial de Cr(VI) incrementa. Para una concentración inicial de Cr(VI) de 25 mg L⁻¹, la remoción completa de Cr(VI) de la solución la obtuvieron a las 30 h de tiempo de contacto, mientras que para una concentración inicial de Cr(VI) de 200 mg L⁻¹, el proceso requirió 400 h de tiempo de contacto para la remoción completa del metal.

Los resultados experimentales reportados, muestran un comportamiento similar a los obtenidos en la presente investigación, en donde la remoción de Cr(VI) a una baja concentración inicial de 10 a 50 mg L⁻¹, requirió de un tiempo de contacto de 3 y 96 h, respectivamente, mientras que para concentraciones iniciales de 100 mg L⁻¹, el tiempo de contacto para alcanzar la remoción completa del Cr(VI) fue de 192 h. En concentraciones iniciales mayores (200 y 300 mg L⁻¹), la remoción de Cr(VI) resultó invariable en un tiempo de 192 h, con una concentración final de Cr(VI) igual a 174 y 240 mg L⁻¹, respectivamente [65].

4.2.5 Cinética de adsorción de Cr(VI)

De acuerdo a los estudios previos de remoción de Cr(VI) evaluando diversos factores, anteriormente mencionados, se establecieron las mejores condiciones para realizar los estudios cinéticos de adsorción de Cr(VI) y determinar las características de remoción por la biomasa de *Spirulina maxima*.

En la figura 13 se presenta la cinética de adsorción de Cr(VI), y de acuerdo con los datos experimentales, se puede observar que en las primeras 48 h del proceso es cuando se alcanza el mayor porcentaje de remoción de Cr(VI). En las horas posteriores (48-192) h, la concentración de Cr(VI) continúa agotándose con una menor velocidad hasta desaparecer completamente de la solución.

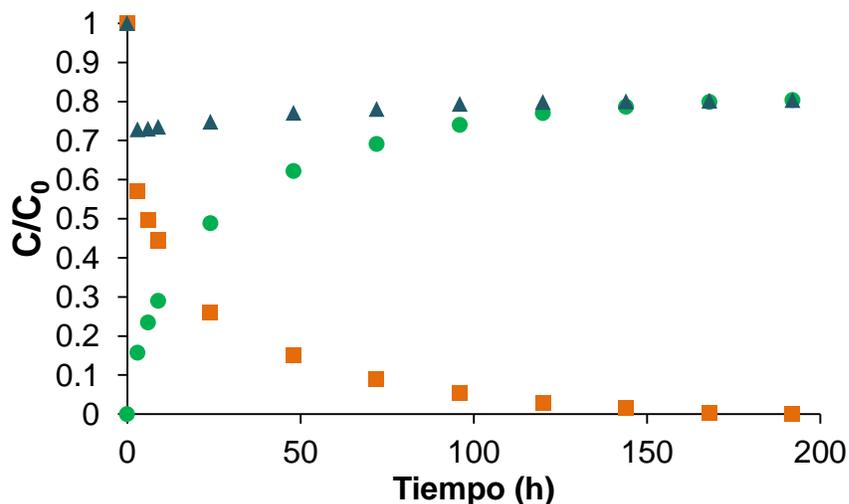


Figura 13. Cinética de remoción de Cr(VI) por biomasa de *Spirulina maxima*. Variación de las concentraciones de: (■) Cr(VI) , (●)Cr(III) y (▲) Cr total, con respecto al tiempo (h). Condiciones experimentales: pH, 1; dosis de biomasa, 2 g L⁻¹; Concentración inicial de Cr(VI), 109.6 mg L⁻¹; T, 25 °C.

Únicamente en la primera hora de contacto, es cuando se lleva a cabo la adsorción de cromo en la biomasa, disminuyendo 20 mg L^{-1} de la concentración inicial. Posterior al primer contacto entre la biomasa y el metal, al mismo tiempo en que se lleva a cabo la remoción de Cr(VI), se puede observar la aparición de Cr(III) en solución, lo que indica que el Cr(VI) está siendo reducido durante el proceso de remoción. La cantidad de Cr(VI) removida con respecto al tiempo corresponde a la cantidad de Cr(III) que aparece en solución.

De acuerdo con el transcurso del tiempo, una vez que se ha agotado completamente el Cr(VI), el cromo total de la solución es igual al Cr(III) obtenido por reducción. Estos resultados indican un proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) bajo las condiciones de trabajo utilizadas y por el contacto de la biomasa de *Spirulina maxima* con los iones metálicos de Cr(VI).

Diversos investigadores han realizado estudios de biosorción de Cr(VI) a partir de biomateriales y encontraron que el mecanismo por el cual se lleva a cabo la eliminación del Cr(VI) es a través de la reducción del Cr(VI) a Cr(III) acoplada a la biosorción, bajo condiciones experimentales similares a las utilizadas en el presente trabajo (Tabla 14).

TABLA XIV
ESTUDIOS DE BIOSORCIÓN DE Cr(VI) MEDIANTE LA REDUCCIÓN A
Cr(III), A PARTIR DE ALGAS Y CIANOBACTERIAS

Biosorbente	pH	Biomasa (g L ⁻¹)	C ₀ Cr(VI) (mg L ⁻¹)	Tiempo (h)	C _F Cr(VI) (mg L ⁻¹)	C _F Cr(III) (mg L ⁻¹)	Ref.
<i>C. miniata</i>	2	5	100	150	0	50	[106]
<i>Ecklonia sp.</i>	2	5	100	6	0	55	[64]
<i>S. maxima</i>	1	5	102.8	48	0	87.58	*

*Resultados de esta investigación

De acuerdo con los datos presentados en la tabla 14, estudios realizados con biomاسas similares a *Spirulina maxima*, como son *Chlorella miniata* y *Ecklonia sp.*, han utilizado para la biosorción de Cr(VI) valores de pH ácidos (1-2), logrando así la eliminación completa del Cr(VI) en solución a través de un mecanismo de biosorción acoplado a la reducción. Para el caso de *Chlorella miniata* [106], la cantidad de Cr(VI) reducida es del 50% de la concentración inicial (50 mg L⁻¹), muy similar al resultado obtenido con *Ecklonia sp.* [64], en donde la concentración final de Cr(III) fue de 55 mg L⁻¹.

En este estudio, se utilizaron condiciones similares a los trabajos anteriores, se puede observar que el tiempo de remoción de Cr(VI) para la presente investigación fue de 48 h, menor al reportado con *Chlorella miniata*, en donde el tiempo de remoción fue de 150 h.

La cantidad de Cr(VI) reducida y que permaneció en solución como Cr(III) fue de 87.58 mg L^{-1} , a pH 1 y con una dosis de biomasa de 5 g L^{-1} .

4.2.5.1 Modelo cinético de remoción de Cr(VI)

Para describir los datos cinéticos de remoción de Cr(VI), se utilizaron los modelos cinéticos de pseudo- primer y pseudo- segundo orden, que se presentan en la figura 14. La capacidad de reducción graficada, es aquella obtenida sin considerar el Cr(III) resultante en solución, es decir, se obtuvo con la determinación de la concentración final de Cr(VI) en solución.

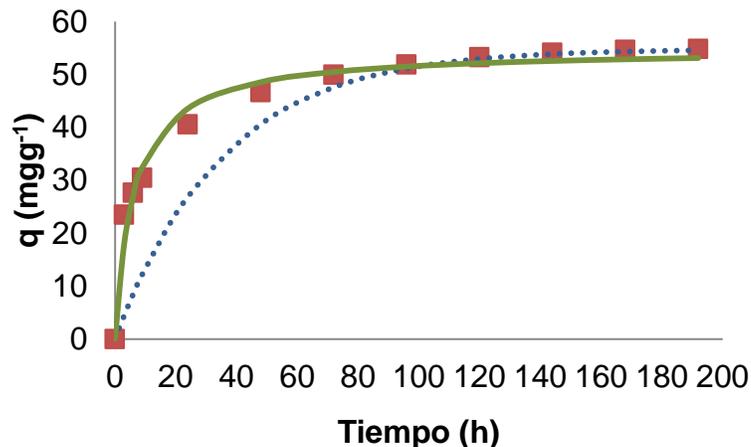


Figura 14. Cinética de adsorción de Cr(VI) por biomasa de *Spirulina maxima*. (■) datos experimentales, (---) modelo de pseudo- primer orden, (—) modelo de pseudo-segundo orden.

En el presente estudio, el modelo de pseudo-segundo orden fue el que mejor predijo los datos cinéticos experimentales, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9984, en comparación con el modelo de pseudo-primer orden que obtuvo un coeficiente de determinación de 0.981.

En la tabla 15 se hace un comparativo de diversas biombras estudiadas para la remoci3n de Cr(VI) y que utilizaron los modelos cin3ticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para describir sus resultados cin3ticos.

TABLA XV
PARÁMETROS CINÉTICOS DE LOS MODELOS DE PSEUDO-PRIMER Y PSEUDO-SEGUNDO ORDEN, EN LA REMOCIÓN DE Cr(VI) POR BIOMASA DE *Spirulina maxima* ENTRE OTRAS [79][105][107][108][109]

Biomasa	C ₀ Cr(VI) (mgL ⁻¹)	q _e (mgg ⁻¹)	Pseudo Primer-orden			Pseudo Segundo-orden		
			K ₁ (min ⁻¹)	q _c (mgg ⁻¹)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	q _c (mgg ⁻¹)	R ²
<i>Nostoc muscorum</i>	100	20.2	0.1934	22.05	0.97	0.0044	30.393	0.98
<i>S. muticum</i>	10	6.5	0.001	5.1	94	0.001	6.8	0.99
<i>Mucor hiemalis</i>	100	47.4	0.0845	-	0.83	0.0055	30.5	0.99
<i>Agaricus bisporus</i>	100	6.130	0.028	0.731	0.61	0.191	6.218	0.99
<i>Salvado de maiz</i>	200	9.49	0.049	-	0.90	0.013	12.39	0.99
<i>Spirulina maxima</i> *	100	54.8 ±0.83	0.0281	54.55	0.98	0.0029	53.08 ±1.27	0.99

* Resultados de esta investigaci3n.

Similar a los datos obtenidos en el presente estudio, el modelo que predice mejor el comportamiento cin3tico para las diversas biombras analizadas, es el modelo de pseudo-segundo orden, con un coeficiente de correlaci3n de 0.99 y 0.98 para la remoci3n de Cr(VI) a partir de *Nostoc muscorum*. As3 mismo, se puede comparar la constante cin3tica de velocidad de la cianobacteria *Nostoc muscorum* con *Spirulina maxima*, en donde se puede observar valores semejantes de 0.0044 y 0.0029 min⁻¹, respectivamente.

4.3 Capacidad reductora de *Spirulina maxima*

En el presente estudio, se evaluó la capacidad reductora de la biomasa de *Spirulina maxima* (figura 15), ya que el principal mecanismo por el que se lleva a cabo la remoción de Cr(VI) del agua es mediante un proceso de reducción principalmente. Se utilizó una cantidad de biomasa de 0.5 g L^{-1} , menor a la utilizada en los estudios cinéticos, y una concentración inicial de Cr(VI) de 509 mg L^{-1} , con la finalidad de agotar la capacidad reductora de la biomasa mediante su saturación.

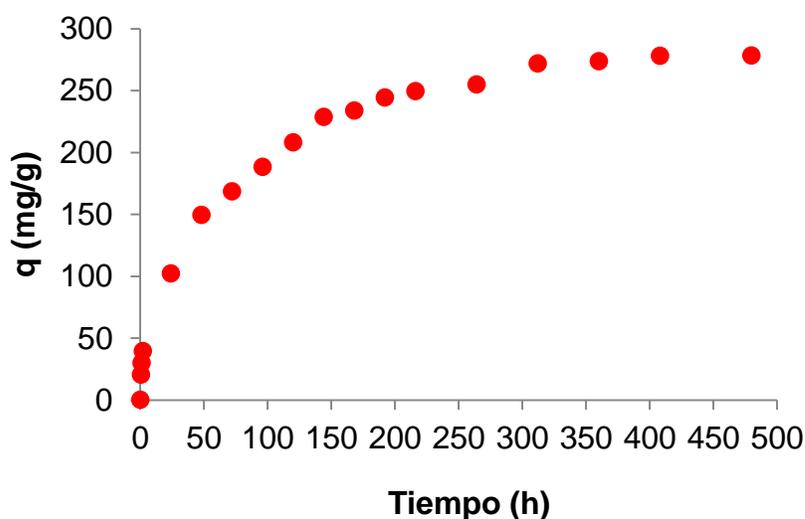


Figura 15. Capacidad reductora de la biomasa de *Spirulina maxima*.

La biomasa fue puesta en contacto con la solución que contenía el metal, hasta que la concentración final de Cr(VI) en solución fue casi invariable en un tiempo de 20 días. Se obtuvo una capacidad de reducción (q^*) de 278.15 mg g^{-1} , equivalente a 5.33 mmol g^{-1} , en donde 475.62 mg L^{-1} fue el cromo total encontrado al final del proceso, por lo que 33.37 mg L^{-1} de cromo fue adsorbido

por la biomasa. Debido a que el tipo de especie de cromo que se encuentra adsorbida en la biomasa puede corresponder a Cr(VI) y Cr(III), toda la cantidad de cromo removida se consideró para determinar la capacidad de reducción.

En el 2004, se reportó la capacidad reductora de *Ecklonia sp.* [64], utilizando una dosis de biomasa de 0.05 g L^{-1} , una concentración inicial de Cr(VI) de 100 mg L^{-1} a pH 2.

La biomasa fue puesta en contacto con la solución de Cr(VI) durante 30 días, obteniendo una capacidad reductora de 4.4 mmol g^{-1} . Otros estudios, revelan la capacidad reductora (q^*) de *Spirulina platensis* y *Chlorella vulgaris* [21] de 73.64 y 78.18 mg g^{-1} , equivalente a 1.42 y 1.5 mmol g^{-1} , respectivamente. En ambos caso, la capacidad reductora encontrada para las diferentes biombras fue menor a la obtenida con *Spirulina maxima* en el presente estudio.

4.4. Espectro de Infrarrojo después de la remoción de Cr(VI)

Se obtuvo el espectro por FTIR de la biomasa de *Spirulina maxima* después del proceso de remoción de Cr(VI) y se realizó la comparación con el espectro obtenido de la biomasa de *Spirulina maxima* en su estado natural (figura 8), para poder dilucidar los grupos funcionales que se afectan en la biomasa después de la remoción (figura 16). Con la remoción del Cr(VI), la biomasa de *Spirulina maxima* se ve significativamente afectada en cuanto a la intensidad de las bandas de los grupos funcionales anteriormente identificados (figura 8).

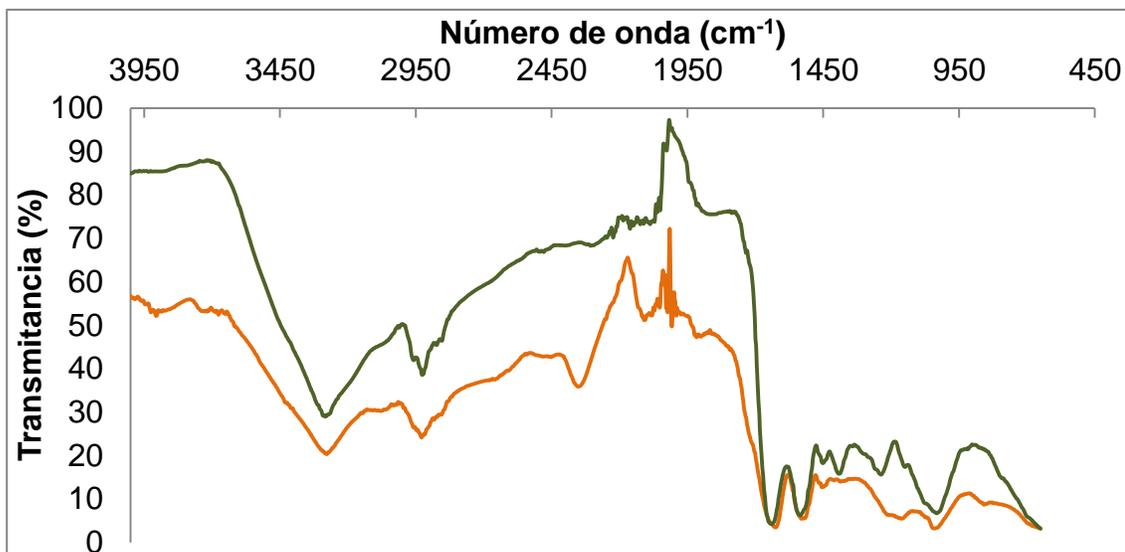


Figura 16. Comparación de espectros FTIR, antes y después de la remoción de Cr(VI). (→) *Spirulina maxima* nativa; (—) *Spirulina maxima*/Cr(VI).

La banda ancha presente alrededor de los 3300 cm^{-1} identificada para las vibraciones de los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_{(\text{s})}$, se ven disminuidos después del proceso de remoción de Cr(VI), de la misma forma en que es visible la reducción de intensidad para las banda en 1032 cm^{-1} del enlace $-\text{CN}$ respectivamente, lo que indica la interacción de los grupos nitrogenados en la remoción de Cr(VI).

Otros cambios en la estructura se dan en la disminución de la intensidad de los enlaces $-\text{CH}_{(\text{s})}$ en 2928 cm^{-1} y $-\text{CH}_{(\text{f})}$ alrededor de los 1390 cm^{-1} , este último prácticamente nulo después de la remoción de Cr(VI).

En estudios previos realizados con *Spirulina sp.*, se han reportado resultados similares a los obtenidos en el presente trabajo, en dónde el espectro de *Spirulina sp.* con Cr(VI) muestra picos a 1415 , 2920 y 2847 cm^{-1}

correspondientes a los enlaces C-C, C-H y O-H, respectivamente, que disminuyeron en contacto con el Cr(VI), mientras que el enlace C-N a 1048 cm^{-1} se desplazó a 1100 cm^{-1} [76].

4.5 Estudios de desorción

De acuerdo con los datos obtenidos en el proceso de remoción de Cr(VI), está claro que una gran parte del Cr(VI) presente en la solución es reducido a Cr(III). Como se puede observar en los resultados presentados en la tabla 14, una parte del Cr(III) aparece en la solución al final del proceso, y, otra parte del Cr(VI) inicial es removido por la biomasa de *Spirulina maxima*. Para elucidar más claramente el mecanismo por el que se lleva a cabo la remoción de Cr(VI), es importante conocer en qué forma se encuentra el cromo removido por la biomasa, ya sea como Cr(VI) o Cr(III) y así confirmar si el proceso es llevado a cabo por adsorción acoplada a la reducción.

Se realizaron estudios de adsorción de Cr(VI) y posteriormente se utilizaron diversos eluentes, tales como: NaOH 0.1 N, NaOH 0.01 N y HCl 0.1 N, para la desorción de los iones cromo enlazados en la biomasa (tabla 16). Los experimentos se realizaron por duplicado, además de analizar dos blancos de biomasa-eluyente para cada experimento.

Los resultados que se obtuvieron de las pruebas de adsorción/desorción de cromo, indican que la biomasa de *Spirulina maxima* lleva a cabo la adsorción de Cr(VI) ya que al utilizar NaOH 0.1 Y 0.01 N, se alcanza a desorber 10.67 y 10.05 mg L^{-1} de Cr(VI), respectivamente.

TABLA XVI
RESULTADOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CROMO CON DIVERSAS
CONCENTRACIONES DE ELUENTES

Eluentes	ADSORCIÓN			DESORCIÓN		
	[Cr(VI)] ₀ (mgL ⁻¹)	[Cr] _F (mgL ⁻¹)	[Cr] _R (mgL ⁻¹)	[Cr] _d (mgL ⁻¹)	[Cr(VI)] _d (mgL ⁻¹)	[Cr(III)] _d (mgL ⁻¹)
NaOH 0.1 N	111.14	61.22	49.94	37.22	10.67	26.55
NaOH 0.01 N	111.14	65.83	45.31	12.94	10.05	2.89
HCl 0.1 N	111.14	64.85	46.29	3.67	0	3.675

Por otro lado, los datos de desorción indican también la remoción de Cr(III) por parte de la biomasa de *Spirulina maxima*, al desorberse, 26.55 y 2.89 mg L⁻¹ de Cr(III), con NaOH 0.1 y 0.01 N, así como, 3.675 mg L⁻¹ de Cr(III) con HCl 0.1 N. Cabe destacar, que la desorción de Cr(III) resultante por los eluentes de NaOH a diferentes concentraciones, nos indica la precipitación del Cr(III) presente en la superficie de la biomasa, debido a un pH elevado en el medio acuoso, además de causar la posible degradación de la biomasa.

4.5.1 Determinación de Carbono Orgánico Total (COT)

Posterior a la desorción, se realizó la determinación de carbono orgánico total presente en las muestras. En la tabla 17 se presentan los resultados obtenidos para los estudios de desorción de cromo retenido por la biomasa de *Spirulina maxima*. Así mismo, se realizaron tres diferentes tipos de blancos, poniendo en contacto la biomasa nativa con cada uno de los eluentes.

TABLA XVII
RESULTADOS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT) DE LAS
MUESTRAS DE DESORCIÓN Y BLANCOS

Eluentes	Blanco (mg L⁻¹)	Desorción (mg L⁻¹)
NaOH 0.1 N	908.9	820.4
NaOH 0.01 N	887.0	288.4
HCl 0.1 N	168.3	52

De acuerdo con los resultados de COT, las muestras resultantes de la desorción así como los blancos estudiados presentan una elevada concentración de carbono orgánico total, lo que indica la degradación de la biomasa como resultado de someter el material a concentraciones altamente básicas y ácidas. Una de las desventajas del proceso es la lixiviación de los compuestos orgánicos durante la operación, por lo que el carbono orgánico total (COT), después de la remoción de Cr(VI) puede llegar a elevarse por cientos de mgL⁻¹ [112].

Se puede observar en la tabla 17 que el NaOH 0.1 N es el más agresivo para la biomasa, dando como resultado un valor por arriba de 800 mg L⁻¹ de Cr(VI) y comparado con los resultados de desorción presentados en la tabla 15, es el eluyente que presentó una mayor cantidad de Cr(VI) y Cr(III) desorbido debido a la degradación de la biomasa. Las muestras sometidas al proceso de desorción con NaOH 0.01 N y HCl 0.1 N, presentaron una concentración menor

de carbono orgánico total después de la desorción con concentraciones de 288.4 y 52 mg L⁻¹, respectivamente.

Por otro lado, dichos eluentes lograron un menor porcentaje de recuperación de cromo posterior a la desorción (tabla 16).

4.5.2 Espectros FTIR de *Spirulina maxima* tratada con diversos eluentes

Se realizaron los espectros por FTIR de *Spirulina maxima* sometida a los tres tipos de soluciones utilizadas para la desorción de cromo (NaOH 0.1 N, NaOH 0.01 N y HCl 0.1 N), para analizar los efectos de dichos eluentes sobre la estructura de la biomasa. En la figura 17, se puede observar que la biomasa de *Spirulina maxima* se ve altamente afectada al ser sometida a las diferentes soluciones utilizadas para la desorción, principalmente para aquellas altamente alcalinas y ácidas como son el NaOH y HCl 0.1 N.

Para el caso de la banda correspondiente a los enlaces –OH y –NH en 3300 cm⁻¹ se vuelve más ancha para el caso del tratamiento con NaOH 0.1 N y prácticamente la señal desaparece con HCl 0.1 N. Las bandas alrededor de 1500 y 1650 cm⁻¹, correspondientes a los enlaces identificados de grupos carbonilos y nitrogenados, se ven desplazados a la derecha principalmente con HCl 0.1 N.

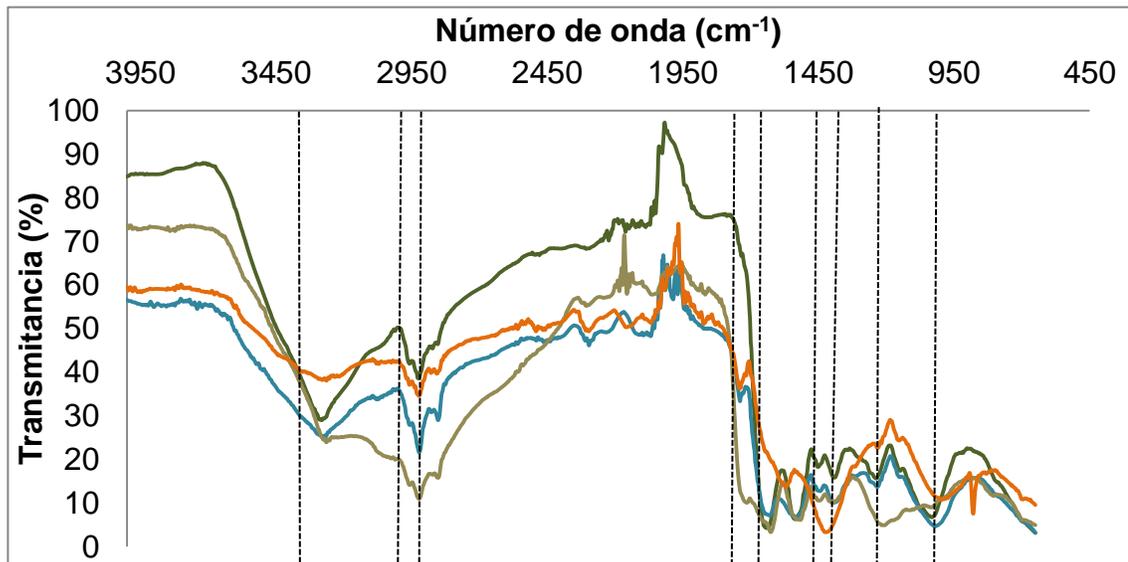


Figura 17. Espectro FTIR de *Spirulina maxima* nativa comparada con los espectros resultantes después de su tratamiento con diversos eluentes. (→) *Spirulina maxima*; (→) *S. maxima*/NaOH 0.1 N; (→) *S. maxima*/NaOH 0.01 N; *S. maxima*/HCl 0.1 N.

La estructura de *Spirulina maxima* que aparentemente se ve menos afectada en los espectros por FTIR es aquella tratada con NaOH 0.1 N en donde se puede observar una distribución de los grupos funcionales similar a la biomasa nativa. En general, la recuperación del metal y la regeneración de la biomasa es casi imposible utilizando estos tres tipos de eluentes, al ser fuertemente agresivos con la estructura de la biomasa, afectando su sitios activos principales.

4.6 Estudios de remoción de Cr(III)

Los resultados obtenidos en los estudios de remoción de Cr(VI) por biomasa de *Spirulina maxima* sugieren que el mecanismo de adsorción principal es la reducción del Cr(VI) a Cr(III). Los grupos dadores de electrones presentes en la superficie de la biomasa, aunados al pH ácido de la solución y al poder oxidante de las especies de Cr(VI), favorecen dicha reducción dando como resultado la presencia de Cr(III) en solución, una vez que el Cr(VI) ha desaparecido completamente del medio.

En base a los estudios previos de caracterización presentados anteriormente en la tabla 1, la biomasa de *Spirulina maxima* posee una cantidad importante de sitios ácidos, los cuales bajo las condiciones adecuadas pudieran funcionar en la remoción de los iones de Cr(III).

Por las razones antes expuestas, en la presente investigación se realizaron los estudios cinéticos y de equilibrio para determinar la capacidad de la biomasa para remover los iones de Cr(III).

4.6.1 Cinética de adsorción de Cr(III)

Se realizaron los estudios cinéticos para la remoción de Cr(III) por biomasa de *Spirulina maxima* y de acuerdo con el diagrama de especiación del Cr(III) y, considerando la basicidad de la biomasa, se establecieron las condiciones favorables para que se llevara a cabo la biosorción (tabla 18).

TABLA XVIII
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA BIOSORCIÓN DE Cr(III) POR
BIOMASA DE *Spirulina maxima*

Biomasa (g L⁻¹)	C₀ Cr(III) (mg L⁻¹)	Tiempo (h)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	pH₀	pH_f
2	101.73	0	20	25	2.9	2.9
2	101.73	24	20	25	2.9	3.92
2	101.73	48	20	25	2.9	3.87
2	101.73	72	20	25	2.9	3.96
2	101.73	96	20	25	2.9	3.97
2	101.73	120	20	25	2.9	3.88
2	101.73	144	20	25	2.9	3.88
2	101.73	168	20	25	2.9	4.01
2	101.73	192	20	25	2.9	3.99
2	101.73	216	20	25	2.9	3.5
2	101.73	240	20	25	2.9	3.5

Se monitoreó el pH de la solución en el inicio, al contacto y al final de la biosorción, para evitar un aumento brusco de pH una vez que la solución de Cr(III) fue puesta en contacto con la biomasa. Se observó que el pH de la solución aumentaba hasta un valor cercano a 4, es por ello, que el pH inicial establecido fue de un valor de 3, para evitar la precipitación del Cr(III) con un incremento del pH por arriba de 4.5.

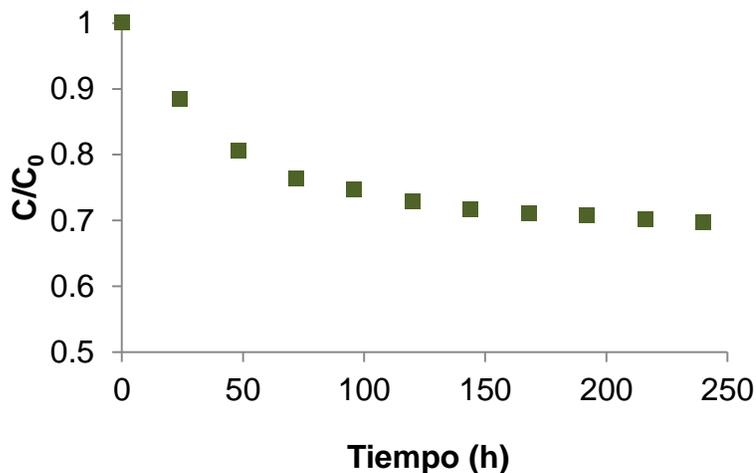


Figura 18. Cinética de adsorción de Cr(III) por biomasa de *Spirulina maxima*.

Los datos cinéticos obtenidos se presentan en la figura 18 y se puede observar que la eliminación del Cr(III) es lenta desde el inicio del proceso, removiendo 24.08 mg L^{-1} de una concentración inicial de 101.72 mg L^{-1} de Cr(III), en las primeras 72 horas. La eliminación del Cr(III) de la solución continúa hasta alcanzar una concentración invariable, es decir, el proceso se estabiliza removiendo 30.77 mg L^{-1} de Cr(III), en 240 h de tiempo de contacto entre la biomasa y el metal en solución.

4.4.1.2 Modelo cinético de adsorción de Cr(III)

Al igual que en el proceso de remoción de Cr(VI), se utilizaron los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para describir los datos cinéticos obtenidos en la biosorción de Cr(III) por biomasa de *Spirulina maxima* y determinar el modelo que mejor se ajusta a dichos resultados (figura 19).

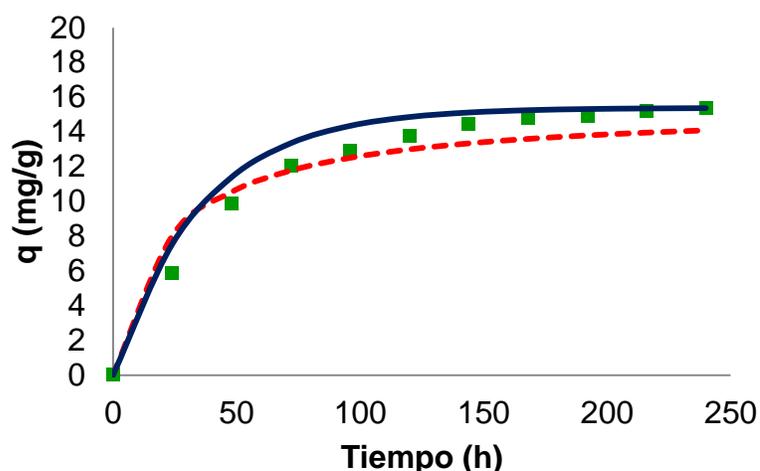


Figura 19. Cinética de adsorción de Cr(III) por biomasa de *Spirulina maxima*. (■) datos experimentales, (—) modelo de pseudo-primer orden, (- -) modelo de pseudo-segundo orden.

Ambos modelos analizados se encuentran igualmente relacionados a los datos cinéticos obtenidos en el inicio de la biosorción de Cr(III), en los tiempos de contacto de 48 a 96 h, pero el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta mejor a dichos resultados, pero conforme avanza el proceso, dicho modelo se aleja del comportamiento experimental, siendo el modelo de pseudo-primer orden el que mejor lo describe en los tiempos finales de 144 a 240 h.

En la tabla 19 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos en la biosorción de Cr(III) por diferentes biombras analizadas. Se puede observar que en estudios realizados para la biosorción de Cr(III) con algas, tales como *Macrocystis pyrifera* y *Undaria pinnatifida*, el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales obtenidos en dichos estudios, es el modelo de pseudo-segundo orden con un coeficiente de correlación entre 0.98 y 0.99,

respectivamente. Siendo la capacidad de adsorción calculada (q_c) por dicho modelo de 40.03 y 36.39 mgg^{-1} , la más cercana al valor experimental obtenido entre 38.99 y 33.27 mgg^{-1} [113].

TABLA XIX
PARÁMETROS CINÉTICOS DE LOS MODELOS DE PSEUDO-PRIMER Y
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN, EN LA BIOSORCIÓN DE Cr(III) POR *Spirulina*
***maxima* Y DIVERSOS TIPOS DE BIOMASAS**

Biomasa	C_0 Cr(VI) (mgL^{-1})	q_e (mgg^{-1})	Pseudo Primer-orden			Pseudo Segundo-orden		
			K_1 (min^{-1})	q_c (mgg^{-1})	R^2	K_2 (min^{-1})	q_c (mgg^{-1})	R^2
<i>M. pyrifera</i>	50	38.99	0.0096	-	0.92	0.067	40.03	0.99
<i>Undaria pinnatifida</i>	50	33.27	0.0104	-	0.89	0.062	36.39	0.98
<i>S. filipéndula (alginato)</i>	51.9	20.22	8.354	19.96	0.99	31.760	20.69	0.98
<i>Spirulina maxima*</i>	100	15.20 ± 0.26	0.0281	15.34	0.98	0.0029	13.95	0.94

*Resultados de esta investigación

Por otro lado, un estudio realizado con alginato extraído de *Sargassum filipéndula* mostró resultados similares a los obtenidos en el presente trabajo.

Los datos que se presentan en la investigación con alginato muestran una fuerte correlación de ambos modelos con los resultados experimentales obtenidos, siendo el modelo de pseudo-primer orden el que presenta el mayor valor de coeficiente de correlación (0.99) [114]. Así mismo, la q_c (20.69 mgg^{-1}) que se obtuvo en dicho trabajo es casi igual a la q_e (19.96 mgg^{-1}) obtenida. En el presente estudio, el coeficiente de correlación que se obtuvo con el modelo

de pseudo-primer orden (0.98) fue mayor que el obtenido con el modelo de pseudo-segundo orden (0.94), siendo la q_c (15.34 mgg^{-1}) con el modelo de Pseudo-primer orden la más cercana a la q_e con un valor de 15.36 mgg^{-1} .

4.4.2 Isotherma de adsorción

Los datos de equilibrio para la adsorción de Cr(III) por biomasa de *Spirulina maxima*, se pueden ver en la figura 20, los cuáles se analizaron usando dos modelos de isothermas: Langmuir y Freundlich. El equilibrio de adsorción define la distribución del soluto entre las fases líquida y sólida después de que el proceso de adsorción alcanza la condición de equilibrio a temperatura constante.

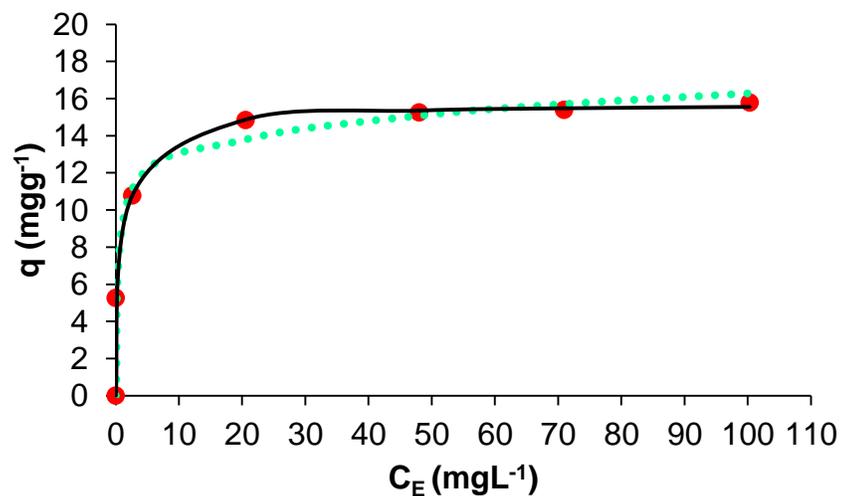


Figura 20. Isotherma de adsorción de Cr(III) por biomasa de *Spirulina maxima*. (●) Datos experimentales; (—) Modelo de Langmuir; (---) Modelo de Freundlich. Condiciones experimentales: pH, 3; dosis de biomasa, 2 g L^{-1} ; Temperatura, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La tabla 20 presenta los parámetros correspondientes a los modelos de Langmuir (b y q_m) y Freundlich (K_F y n) estimados con los datos experimentales de adsorción. Los coeficientes de determinación obtenidos para cada modelo ajustado mostraron que el modelo de Langmuir representaba mejor los datos experimentales con un valor de 0.99, lo que sugiere que los iones de Cr(III) adsorbidos por la biomasa de *Spirulina maxima* forman una monocapa sobre la superficie.

Diversos estudios reportados para la biosorción de Cr(III) por biomazas: (e.g). *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Macrocystis Pyrifera* y *Undaria pinnatifida*) alcanzaron resultados similares a los obtenidos en la presente investigación, con un coeficiente de correlación mayor (0.99) para el modelo de Langmuir, en todos los casos.

TABLA XX
PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH EN LA REMOCIÓN DE Cr(III) POR *Spirulina maxima* Y DIVERSAS BIOMASAS

Biomasa	Freundlich			Langmuir			Ref.
	K_F	n	R^2	q_m (mgg ⁻¹)	b (Lmg ⁻¹)	R^2	
<i>Aspergillus niger</i>	32.4	3.6	0.92	185	0.030	0.99	[113]
<i>Aspergillus oryzae</i>	44	3.5	0.96	208	0.020	0.99	[114]
<i>Macrocystis pyrifera</i>	0.41	4	0.94	40.03	0.062	0.99	[115]
<i>Undaria pinnatifida</i>	0.37	3.66	0.92	38.47	0.055	0.99	[115]
<i>Spirulina maxima</i>	10.06	9.56	0.92	15.74	0.830	0.99	*

* Resultados de esta investigación.

La capacidad máxima de adsorción de Cr(III) determinada por el modelo de Langmuir (15.74 mg g^{-1}) en el presente estudio es menor que las capacidades máximas que se han obtenido en otras investigaciones presentadas en la tabla 9. Por otro lado, los valores obtenidos para el parámetro **b** ($0.830 \text{ L g mg}^{-1}$) es mayor en comparación con los estudios analizados previamente, lo que indica una mayor afinidad por la biosorción. De igual forma, el valor que se obtuvo en la determinación del parámetro cinético **n** (9.56) en el modelo de Freundlich, es superior al obtenido en los demás casos, utilizando diferentes biomasa. Este valor indica la intensidad de biosorción de los iones de Cr(III) con la biomasa de ***Spirulina maxima***, así como, la heterogeneidad del sistema.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Los resultados de los estudios de caracterización realizados para ***Spirulina maxima***, muestran en la superficie estructural de la biomasa la existencia equitativa de sitios ácidos y básicos totales, siendo los grupos nitrogenados y oxigenados, los principalmente identificados. Con las condiciones establecidas; pH 1, dosis de biomasa de 2 gL^{-1} , tiempo de contacto de 192 h y concentración inicial de Cr(VI) de 109.6 mgL^{-1} , se logró la eliminación total de Cr(VI) en solución acuosa, comprobándose así la hipótesis planteada.

El mecanismo de remoción de Cr(VI) por la biomasa de ***Spirulina maxima***, se reflejó a través de la reducción de Cr(VI) a Cr(III) acoplada a la adsorción, siendo la reducción dominante en el proceso. Por lo tanto, la biomasa de ***Spirulina maxima*** es principalmente un agente reductor de Cr(VI), con una capacidad máxima de reducción de 278.15 mgg^{-1} , análogo a valores reportados por otros autores utilizando biomasas similares.

Los estudios de remoción de Cr(III) por biomasa de ***Spirulina maxima*** muestran una capacidad de adsorción de Cr(III) igual a 15.20 mgg^{-1} , lo que indica la ineffectividad de la biomasa en la remoción de Cr(III) bajo condiciones de pH 3, dosis de biomasa de 2 gL^{-1} y concentración inicial de 100 mgL^{-1} .

La cianobacteria de ***Spirulina maxima***, es un material con una alta capacidad de reducir Cr(VI) en Cr(III), lo que le confiere un valor tecnológico en su aplicación para la remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas, convirtiendo un producto altamente tóxico para los seres vivos y difícil de eliminar (especialmente cuando se encuentra en bajas concentraciones), en un compuesto de baja toxicidad y de fácil eliminación como es el Cr(III).

Capítulo 6

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wang J., Chen C. “Biosorbents for heavy metals removal and their future”. *Biotechnology Advances*, 27. 2009, p. 195-226.
- [2] Singh A. S., Goyal D. “Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater”. *Bioresource Technology*, 98. 2007, p. 2243-2257.
- [3] Mohan D., Pittman C. U. Jr. “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water”. *Journal of Hazardous Materials*, B 137. 2006, p. 762–811.
- [4] Bhattacharya A. K., Mandal S. N., Das S. K. “Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents”. *Chemical Engineering Journal*, 123. 2006, p. 43-51.
- [5] Kiran B., Kaushik A., Kaushik C. P. “Biosorption of Cr(VI) by native isolate of *Lyngbya putealis* (HH-15) in the presence of salts”. *Journal of Hazardous Materials*, 141. 2007, p. 662-667.
- [6] Parvathi K., Nareshkumar R., Nagendran R. “Biosorption of manganese by *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae*”. *World Journal Microbiology and Biotechnology*, 23. 2007, p. 671-676.
- [7] Martins B. L., Cruz C. C.V., Luna A. S., Henriques C. A. “ Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum sp.* Biomass”. *Biochemical Engineering Journal*, 27. 2006, p. 310-314.

- [8] Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M. "Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles" *Bioresource Technology*, 97. 2006, p. 1411-1419.
- [9] Abu Al. Rub F. A., El- Naas M.H., Ashour I., Al- Marzouqui M. "Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions". *Process Biochemistry*, 41. 2006, p. 457-464.
- [10] Godt J., Scheiding F., Grosse-Siestrup C., Esche V., Brandenburg P., Reich A., Groneberg D.A. "The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health". *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1. 2006, p. 1-6.
- [11] Karnika, A. H., Reddy, R. S., Saradhi, S. V., Singh, J. "Biosorption: an eco-friendly alternative for heavy metal removal". *African Journal of Biotechnology*, 6. 2007, p., 2924-2931.
- [12] Borba C.E., Guirardello R., Silva E.A., Veit M.T., Tavares C.R.G. "Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves". *Biochemical Engineering Journal*, 30. 2006, p. 184-191.
- [13] Romera E, Gonzalez F, Ballester A, Blazquez ML, Munoz JA. "Biosorption with Algae: A Statistical Review". *Journal Critical Reviews in Biotechnology* 26. 2006, p. 223-235.
- [14] Nieboer, E., Jusys, A. A. *Biologic Chemistry of Chromium*. In: Nriagu, J. O., Nieboer, E. (Eds). *Chromium in natural and human environments*. Wiley Interscience, New York. 1988, p. 21-81.

- [15] Paknikar KM, Pethkar AV, Puranik PR. "Bioremediation of metalliferous Wastes and products using Inactivated Microbial Biomass". Indian Journal Biotechnology. 2. 2003, p. 426-443.
- [16] Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C., Almeida M. F., Rivera U. J., Sánchez P. M. "Waste materials for activated carbón preparation and its use in aqueous – phase treatment: A review". Journal of Environmental Management 85. 2007, p. 833-846.
- [17] Saha B., Orvig C. "Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents". Coordination Chemistry Reviews, 254. 2010, p. 2959-2972.
- [18] Park D., Yun Y.S., Park J. M. "Mechanism of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial- based activated carbons". Journal of Hazardous Material, 137. 2006, p. 1254-1257.
- [19] Kotás J., Stasicka Z. "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation". Environmental pollution, 107. 2000, p. 263-283.
- [20] Agency for Toxic Substances and Disease Registry Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Chromium Toxicity. 2008.
- [21] Gokhale S.V., Jyoti K.K., Lele S.S. "Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent ***Spirulina platensis/Chlorella vulgaris*** biomass". Bioresource Technology, 99. 2008, p. 3600–3608.

- [22] Cotton F.A., Wilkinson, G. "Chromium In: Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive Text, 4th. Edition. John Wiley, New York. 1980, p. 716-736.
- [23] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford. 1984, p. 1187-1200.
- [24] Nieboer, E., Jusys, A. A. Biologic Chemistry of Chromium. In: Nriagu, J. O., Nieboer, E. (Eds). Chromium in natural and human environments. Wiley Interscience, New York. 1988, p. 21-81.
- [25] Anderson R. "Essentiality of Chromium in humans". Science of the total Environment, 86. 1989, p. 75-81.2.
- [26] Nieboer E., Jusys A. A. "Biologic Chemistry of Chromium". Chromium in Natural and Human Environments, Wiley Interscience, New York. p. 21-81.
- [27] Mertz W. "Chromium, History and Nutritional Importance". Biological Trace Element Research, 32. 1992, p. 3-8.
- [28] Silva B., Figueiredo H., Neves I. C., Tavares T. "The role of pH on Cr(VI) reduction and removal by *Arthrobacter viscosus*". International Journal of Chemical and Biological Engineering, 2. 2009, p. 100-103.
- [29] Silva B., Figueiredo H., Quintelas C., Neves I.C., Tavares T. "Zeolites as supports for the biorecovery of hexavalent and trivalent chromium". Microporous and Mesoporous Materials, 116. 2008, p. 555-560.

- [30] Deng S., Bai R. "Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms". *Water research*, 38. 2004, p. 2424-2432.
- [31] Kratochvil D., Volesky B. "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbente". *Environmental Science and Technology*, 32. 1998, p. 2693-2698.
- [32] Ahalya, N., Ramachandra, T. V., Kanamadi, R. D. "Biosorption of heavy metals". *Research Journal of Chemistry and Environmental*, 7. 2003, p. 71-79.
- [33] "Occupational Exposure to Hexavalent Chromium; Final Rule" Vol. 71, No. 39. *Federal Register*, 2006 / Rules and Regulations.
- [34] "OSHA Issues Final Standard on Hexavalent Chromium." *National News Release: 06-342-NAT*. OSHA, 2006.
- [35] "Online pocket guide to chemical hazards". NIOSH, 2005.
<http://www.cdc.gov/niosh/npg/nengapdx.html>
- [36] "U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 141.32." EPA, 1999.
- [37] US EPA/625/R-00/005. In – situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium. *Technical Resources Guide*, United States Environmental Protection Agency.
- [38] WHO, *Guidelines for Drinking-Water Quality*, World Health Organization, Geneva, 1993.
- [39] Secretaría de medio ambiente, recursos naturales y pesca. *Norma Oficial Mexicana (NOM-002-SEMARNAT-1996)*.

- [40] Pehlivan, E., Cetin, S. "Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer". *Journal Hazard Materials*, 163. 2009, p. 448–453.
- [41] Chojnacka K., Chojnacki A., Gorecka H. "Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺, and Cu²⁺ ions by blue-green algae **Spirulina sp.**: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*. 59. 2005, p. 75-84.
- [42] Chojnacka, K., Noworyta, A. "Evaluation of **Spirulina sp.** growth in photoautotrophic, heterotrophic and mixotrophic cultures". *Enzyme and Microbial Technology*, 34 (5). 2004, p. 461–465.
- [43] Kenyan C. N., Rippka R., Stanier R. Y. "Fatty acid composition and physiological properties of some filamentous blue-green algae". *Arch Mikrobiol*, 83. 1972, p. 216-236.
- [44] Ogawa t., Terui G. "Studies on the growth of **Spirulina platensis**. (1) On the pure culture of **Spirulina platensis**". *Journal Fermentation Technology*, 48. 1970, p. 361-367.
- [45] Paoletti C., Vicenzini M., Bocci F., Materassi R. "Composizione biochimica generale delle biomasse di **Spirulina platensis** e **Spirulina maxima**". In. R. Materassi Ed. *Prospettive della coltura di Spirulina in Italia*. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome. 1980, p. 111-125.
- [46] Boyd C. E. "Amino acid composition of freshwater algae". *Archiv fur Hydrobiologie*, 72. 1973, p. 1-9.
- [47] Schiewer S., Wong M. H. "Ionic strength effects in biosorption of metal by marine algae". *Chemosphere*, 41. 2000, p. 271-282.

- [48] Lovley D. R. "Environmental Microbe-Metal Interactions". ASM Press, Washington, D.C. 2000, p. 329-350.
- [49] Schmidt W., Drews G., Weckesser J., Fromme J., Borowiak D. "Characterization of the lipopolysaccharide from eight ***Synechococcus*** strains". Archives of Microbiology, 127. 1980, p. 217-222.
- [50] Mikheyskaya, L. V., Ovodova R. G., Ovodova Y. S. "Isolation and characterization of lipopolysaccharides from cell walls of blue-green algae of the genus ***Phormidium***". Journal of Bacteriology, 130. 1977, p. 1-3.
- [51] Weckesser J., Katz A., Drews G., Mayer H., Fromme J. "Lipopolysaccharide containing L- acofriose in the filamentous blue-green alga ***Anabaena variabilis***". Journal of Bacteriology, 120. 1974, p. 672-678.
- [52] Hoiczuk E., Hansel A. "Cyanobacterial cell walls: News from an unusual prokaryotic envelope". Journal of Bacteriology, 182. 2000, p. 1191-1199.
- [53] Van der Wal, A., Norde, W., Zhnder, J.B., Lyklema, J. "Determination of the total charge in the cell walls of Gram-positive bacteria". Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 9. 1997, p. 81–100.
- [54] Daughney, C.J., Fein, J.B., Nathan, Y. "A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria". Chemical Geology, 144. 1998, p. 161–176.
- [55] Gagrai M. K., Das C., Golder A. K. "Non-ideal metal binding model for Cr(III) sorption using ***Spirulina platensis*** biomass: experimental and

theoretical approach.”. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 91. 2013, p. 1904-1912.

- [56] Finocchio E., Lodi A., Solisio C., Converti A. “Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: the effect of methylation process”. Chemical Engineering Journal, 156. 2010, p. 264-269.
- [57] Pehlivan, E., Cetin, S. “Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer”. Journal Hazard Materials, 163. 2009, p. 448–453.
- [58] Leyva R. R. Capítulo 3, “Fundamentos de adsorción en sistemas Líquido-Sólido”, En Tecnologías Económicas para el abastimimiento de Arsénico en Aguas. Editoras: Martha I. Litter, Ana María Sancha, Ana María Ingalinella, CYTED. 2011, p. 43-55.
- [59] Cooney, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Washington, D.C. USA.1998.
- [60] Mungasaralli D. P., Viraraghavan T., Jin Y., C. “Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*. Batch and column studies”. Colloids and surfaces A, 301. 2007, p. 214-223.
- [61] Inthorn D. “Removal of heavy metal by using microalgae In: Photosynthetic microorganisms in environmental biotechnology”. Springer Hon-Kong. 2001, p. 111-136.

- [62] Macaskie L. E. "An immobilized cell bioprocess for the removal of heavy metal from aqueous flows". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 49. 1990, p. 357-379.
- [63] Cañizares, RO. "Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana". *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42. 2000, p. 131-143.
- [64] Park D., Yun Y. S., Park J. M. "Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass". *Environmental Science Technology*, 38. 2004, p. 4860-4864.
- [65] Park D., Yun Y. S., Jo J. H., Park J. M. "Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*". *Water Research*, 39. 2005, p. 533-540.
- [66] Park D., Yun Y. S., Park J. M. "Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics". *Process Biochemistry*, 40. 2005, p. 2559-2565.
- [67] Yun S. Y., Park D., Park J. M., Volesky B. "Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass". *Environmental Science Technology*, 35. 2001, p. 4353-4358.
- [68] Tiemann K.J., Gardea Torresdey J.L., Dokken K., Sias S. "Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr(III) and Ni(III) ligands in alfalfa biomass". *Environmental Science Technology*, 33. 1999, p. 150-154.

- [69] Krishnani K.K., Meng X.G., Christodoulatos C., Boddu V.M. "Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk". *Journal Hazardous Materials*, 153. 2008, p. 1222-1234.
- [70] Sawalha M.F., Peralta-Videa J. R., Saupe G.B., Dokken K.M., Gardea-Torresdey J.L. "Using FTIR to corroborate the identity of functional groups involved in the binding of Cd and Cr to saltbush (*Atriplex canescens*) biomass". *Chemosphere*, 66. 2007, p. 1424-1430.
- [71] Garg U., Kaur M.P., Jawa G.K., Sud D., Garg V.K. "Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass". *Journal Hazardous Materials*, 154. 2008, p. 1149-1157.
- [72] García R.B., Rangel J.R., Alfaro de la Torre M.C. "Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism". *Journal Hazardous Materials*, 170. 2009, p. 845-854.
- [73] Han X., Wong Y. S., Wong M. H., Tam N. F. Y. "Surface complexation mechanism and modeling in Cr(III) biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*". *Journal Colloid Interface Science*, 303. 2006, p.365-371.
- [74] Bai R. S., Abraham T. E. "Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*". *Bioresource Technology*, 79. 2001, p. 73-81.
- [75] Sari A.,Tuzen M. "Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". *Journal of Hazardous Materials*, 160. 2008, p. 349-355.

- [76] Gagrai M. K., Das C., Golder A. K. "Reduction of Cr(VI) into Cr(III) by *Spirulina* dead biomass in aqueous solution: kinetic studies". *Chemosphere*, 93. 2013, p. 1366-1371.
- [77] Bishnoi N. R., Kumar R., Kumar S., Rani S. "Biosorption of Cr(III) from aqueous solution using algal biomass *Spirogyra spp.*". *Journal of Hazardous Materials*, 145. 2007, p. 142-147.
- [78] Mor S., Khaiwal R., Bishnoi N. R. "Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal". *Bioresource Technology*. 2006, in press.
- [79] Gupta V.K., Rastogi A. "Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass". *Journal of Hazardous Materials*, 154. 2008, p. 347–354.
- [80] Dogan, D., Alkan M. "Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50. 2003, p. 517-528.
- [81] Blanchard G., Maunaye M., Martin G. Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, 18. 1984, p. 1501-1507
- [82] Ho Y. S., Ng J.C.Y., McKay. *Separation Purification Methods*, 29. 2000, p. 189.
- [83] Bulgariu D.,Bulgariu L. "Equilibrium and kinetics studies of heavy metals ions biosorption on green algae waste biomass". *Bioresource Technology*, 103. 2012, p. 489-493.

- [84] Park D., Yun Y. S., Lee H. W., Park J. M. "Advanced kinetic model of the Cr(VI) removal by biomaterials of various pH's and temperatures". *Bioresource Technology*, 99. 2008, p. 1141-1147.
- [85] Park D., Ahn C. K., Kim Y. M., Yun Y, S., Park J. M. "Enhanced abiotic reduction of Cr(VI) in a soil slurry system by natural biomaterial addition". *Journal Hazardous Materials*, 160. 2008, p. 422 – 427.
- [86] Do, D.D. *Adsorption Analyses: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, Singapore. 1998. P. 13-17.
- [87] Leyva, R. Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. En: *Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones*. Bogotá: Uniandes. 2007. p. 197
- [88] De – Oliveira- Brito, Andrade S. M., Soares H. M. C., L.F., De Azevedo, R. P. "Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions". *Journal of Hazardous Materials*, 174. 2010, p. 84-82.
- [89] Augustine E. O., Yuh-Shan H. "Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust". *Bioresource Technology*, 99. 2008, p. 5411-5417.
- [90] Leyva R. R., Bernal J. L. A., Acosta R. I. "Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob". *Separation and Purification Technology*, 45. 2005, p. 41-49.
- [91] Silverstein R.M., Webster F. X. "Spectrometric Identification of Organic Compounds". Sixth. Edition.

- [92] NMX-AA-044-SCFI-2001. Análisis de aguas - determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba.
- [93] Dionex. "Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts. Technical Note 26 LPN 34398-01 7/96. Dionex Corporation. 1996.
- [94] M. A. Martín-Lara, G. Blázquez,* A. Ronda, A. Pérez, and M. Calero. "Development and Characterization of Biosorbents to Remove Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemical Treatment of Olive Stone". American Chemical Society, 2013.
- [95] Rosas C. J. M., Garza G. M. T., García R. R. B., Soto R. E., Cerino C. F. J., García G. A., Loredó M. J. A. "Methylene blue biosorption by pericarp of corn, alfalfa, and agave bagasse wastes". Environmental Technology. 2013.
- [96] Ashkenazy, R., Gottlieb, L., Yannai, S. "Characterization of acetone-washed yeast biomass functional groups involved in lead biosorption". Biotechnology and Bioengineering, 55. 1997, p. 1–10.
- [97] Yun, Y.-S. "Characterization of functional groups of protonated *Sargassum polycystum* biomass capable of binding protons and metal ions". Journal of Microbiology and Biotechnology. 14. 2004, p. 29–34.
- [98] Naja G., Mustin C., Berthelin J., Volesky B. "Lead biosorption study with *Rhizopus arrhizus* using a metal-based titration technique". Journal of Colloid and Interface Science, 292. 2005, p. 537-543.

- [99] Yee N., Benning L. G., Phoenix V.R., Ferris F. G. "Characterization of metal-cyanobacteria sorption reactions: a combined macroscopic and infrared spectroscopic investigation". *Environmental Science Technology*, 38. 2004, p. 775-782.
- [100] Kapoor A., Viraraghavan T. "Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*". *Bioresource Technology*, 61. 1997, p. 221-227.
- [101] Park D., Yun Y-S., Park J. M. "Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically treated biomass of *Ecklonia sp.*". *Chemosphere*, 60. 2013, p. 1356-1364.
- [102] Yu L. J., Shukla S. S., Dorris K. L., Shukla A., Margrave J. L. "Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust". *Journal Hazardous of Materials*, 100. 2003, p. 53-63.
- [103] Gupta V. K., Rastogi A. "Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green algae *Oedogonium hatei* from aqueous solutions". *Journal Hazardous of Materials*, 163. 2009, p. 396-402.
- [104] Abdel- Jabbar N., Al-Ashen S. "Factorial design for the analysis of packed-bed sorption of copper using Eggshell as a biosorbent". *Journal Environmental Protection Science*, 3. 2009, p. 133-139.
- [105] González B. Y., Rodríguez R. I. L., Guibal E., Calero de Hoces M., Martin-Lara M. A. "Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization". *Chemical Engineering Journal*, 183. 2012, p. 68-76.

- [106] Hang X., Wong Y. S., Wong M. H., Yee T. N. F. "Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*". Journal of Hazardous Materials, 146. 2007, p. 65-72
- [107] Tewari N., Vasudevan P., Guha B. K. "Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*". Biochemical Engineering Journal, 23. 2005, p. 185-192.
- [108] Ertugay N., Bayhan Y. K. "Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*" Journal of Hazardous Materials, 154. 2008, p. 432-439.
- [109] Hasan S. H., Singh K. K., Prakash O. Talat M., Ho Y. S. "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using agricultural waste maize bran". Journal of Hazardous Materials, 152. 2008, p. 356-365.
- [110] Kiran B., Kaushik A. "Equilibrium sorption study of Cr(VI) from multimetal systems in aqueous solutions by *Lyngbya putealis*". Ecological Engineering, 38. 2012, p. 93-96.
- [111] He J., Chen P. "A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools". Bioresource Technology, 2014. In press.
- [112] Lim S. F., Zheng Y. M., Zou S. W., Chen J. P. "Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FTIR-XPS, and mathematical modeling study. Environmental Science Technology, 42. 2008, p. 2551-2556.
- [113] Plaza, H. C. J., Benítez L., Donati E., Viera M. "Biosorption of chromium (III) by two brown algae *Macrocystis pyrifera* and *Undaria*

pinnatifida: Equilibrium and kinetic study”. Engineering in Life Sciences, 1. 2012, p. 95-103.

[114] Bertagnolli C., G. C-S. M., Guibal E. “Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from ***Sargassum filipendula***”. Chemical Engineering Journal, 237. 2014, p. 362-371.

[115] Noori S. M., Zarrabi M., Amrane A. “Removal of Cr(III) from model solutions by isolated ***Aspergillus niger*** and ***Aspergillus oryzae*** living microorganisms: Equilibrium and kinetic studies”. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43. 2013, p. 420-427.