



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO

FACULTAD DE CIENCIAS BIOQUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO QUÍMICA-FÍSICA

ÁREA QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA

INSTITUTO DE QUÍMICA ROSARIO

Tesis de Doctorado

BECA INTERNA DOCTORADO CONICET

Estudios de remediación de aguas contaminadas con oxoaniones de carácter tóxico, mediante procesos de Biosorción.

Doctorando: Lic. Fernando A. Bertoni

Director: Dr. Sebastián E. Bellú

Rosario, Argentina

2019

Estudios de remediación de aguas contaminadas con oxoaniones de carácter tóxico, mediante procesos de Biosorción.

.....
Fernando Ariel Bertoni

Licenciado en Biotecnología

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Ciencias Químicas, de la Universidad Nacional de Rosario y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta u otra Universidad. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Área de Química General e Inorgánica, Departamento de Química-Física, Instituto de Química de Rosario (IQUIR), dependiente de la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, durante el período comprendido entre el 01 de abril de 2014 y el 26 de diciembre de 2018, bajo la dirección del Dr. Sebastián Bellú.

Director: Dr. Sebastián Bellú.....

Jurado de Tesis: Dra. Sandra Signorella.....

Jurado de Tesis: Dr. Guillermo Copello.....

Jurado de Tesis: Dr. Edgardo Donati.....

Defendida el _____

“Det er ganske sandt, hvad Philosophien siger, at Livet maa forstaaes
baglænds. Men derover glemmer man den anden Sætning, at det maa
leves forlænds.”

*“La vida solo puede ser comprendida mirando hacia atrás,
pero únicamente puede ser vivida hacia delante”*

Søren Kierkegaard

*A mis padres, Susana y Adrián,
A mi hermano Andrés,
A mis abuelas Lala y Porota.*

AGRADECIMIENTOS

A Seba, que me dio esta enorme oportunidad de crecer profesionalmente y como persona.

Al doctor Sala, que me apoyó desde que empecé como pasante al área y durante mi transcurso de tesina y de tesis.

A mis compañeros del grupo de remediación y de docencia, que me dieron un mano siempre que lo necesité.

No menos importante, tengo que agradecer a mi familia. A mis padres que me acompañaron y aun acompañan tanto como pueden a más de 3000 km de distancia. A mis abuelas, dos personitas increíbles que me siguen apoyando aún hoy. A mi hermano, mi compañero de “encrucijadas”, que sin tener que decir una palabra, me entiende y ayuda a mantener los pies en la tierra.

A mis compañeros del laboratorio. En particular a Barbi “Paper”, con quien compartí cientos de risas y otros tantos llantos también durante el transcurso de los últimos años.

A Jou y Patri, que me apoyaron e inspiraron a explorar la docencia. A los *chiques* de la “mersaza”: los Power Ranger. A Pame y Sol, mis compañeras de mesada que aguantaron mis excentricidades. A Mica y Joaco, los “chicos UCA®”. A Nata, mi compañera de viajes, cine, cenas, Game of Thrones y de mil y un más aventuras de vida.

A mis amigos de Ushuaia, Rosario y Córdoba.

Danke schön!



*“And I will say that we should take a moment and hold it
and keep it frozen and know that life has a hopeful undertone...”*

El presente trabajo de tesis dio lugar a los siguientes trabajos en eventos científico-tecnológicos publicados:

1. *Optimización de adsorción de molibdato sobre esferas de quitosano*. Bertoni Fernando, Bellú Sebastián, Sala Luis. **30° Congreso Argentino de Química. 22 al 24 de Octubre de 2014.**
2. *Estudios cinéticos y termodinámicos del proceso de remoción de Mo(VI) sobre esferas de quitosano*. Bertoni Fernando, Bellú Sebastián. **II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. 1 al de Diciembre de 2015.**
3. *Estudios cinéticos y parámetros de activación del proceso de sorción de Mo(VI) sobre esferas de quitosano y cáscara de naranja*. Bertoni Fernando, Srebot María Sol, Bellú Sebastián, Sala Luis. **XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica de la Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica. 12 al 15 de Abril de 2015**
4. *Esferas de quitosano y cáscara de naranja aplicados como sorbentes de iones MoO_4^{2-}* . Bertoni Fernando, Srebot María Sol, Bellú Sebastián. **4° Taller Argentino de Ciencias del Ambiente. 18 al 20 de Mayo de 2016.**
5. *Estudios de sorción continua de molibdatos utilizando quitosano como biosorbente*. Bertoni Fernando, Bellú Sebastián. **III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. 31 de Julio al 3 de Agosto de 2017.**
6. *Estudios de sorción continua de molibdatos utilizando quitosano como biosorbente*. Bertoni Fernando, Bellú Sebastián. **XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica de la Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica. 16 al 19 de Mayo de 2017.**
7. *Application of chitosan in removal of molybdenum, arsenic and chromium from contaminated water and groundwater*. Bellú Sebastián, González Juan Carlos, García Silvia, Frascaroli María Inés, Mangiamelli María Florencia, Bertoni Fernando, Perez Mora Bárbara. **26 International conference Ecological truth & Environmental Research. 12 al 15 de Junio de 2018.**

Parte de los resultados del presente trabajo de tesis dieron lugar a las siguientes publicaciones:

1. *Application of green seaweed biomass for Mo^{VI} sorption from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies*

Fernando A. Bertoni, Anabela C. Medeot, Juan C. González, Luis F. Sala, Sebastián E. Bellú. **Journal of Colloid and Interface Science. 446 (2015) 122-132.**

2. *Application of chitosan in removal of molybdate ions from contaminated water and groundwater*

Fernando A. Bertoni, Juan C. González, Silvia I. García, Luis F. Sala, Sebastián E. Bellú. **Carbohydrate Polymers. 180 (2018) 55-62.**

Índice general

INTRODUCCIÓN	1
1.1. Aguas. Generalidades	1
1.1.1. Tratamientos de aguas contaminadas	5
1.2. Biosorción	8
1.3. Molibdeno	11
1.3.1. El molibdeno en plantas	13
1.3.2. El molibdeno y la salud humana	15
1.3.3. El molibdeno en la salud de animales	17
1.3.4. Exposición al molibdeno	18
1.3.5. El molibdeno en aguas subterráneas de Argentina: Llanura Chaco-Pampeana	20
1.4. Algas como sorbentes	21
1.5. Quitosano como biosorbente	26
1.6. Cáscara de naranja como sorbente	30
OBJETIVOS	34
2.1. Objetivos generales	35
2.2. Objetivos específicos	35
MATERIALES Y MÉTODOS	36
3.1. Reactivos utilizados y preparación de soluciones	37
3.2. Instrumental	38
3.3. Determinación de concentración de iones de Mo(VI) en experimentos de sorción	39

3.4. Modelos cinéticos	42
3.4.1. Ecuación de Pseudo primer orden	42
3.4.2. Ecuación de Pseudo segundo orden	43
3.4.3. Modelo de difusión intraparticular de Weber Morris	44
3.5. Modelos de Isotermas	45
3.5.1. Cálculo de parámetros termodinámicos a partir de constantes de equilibrio	45
3.5.2. Cálculo de K_{eq} a partir de la constante de Langmuir	47
3.5.3. Constante de equilibrio derivada a partir de la constante de Freundlich (K_F)	51
3.5.4. Ecuación de Dubinin-Radushkevich	53
3.4.5. Isoterma de Sips	54
3.6. Modelos para los estudios de sorción en columna	55
3.6.1. Modelo de Thomas	56
3.6.2. Modelo Dosis-Respuesta modificado	57
3.6.3. Modelo de “Profundidad de Lecho y Tiempo de servicio” (Bed Depth Service Time o BDST)	58
3.7. Estrategias de diseño experimental	60
3.8. Materiales y métodos. Sorbente: Alga verde <i>S.pacifica</i>	63
3.8.1. Acondicionamiento del material	63
3.8.1.1. <i>S. pacifica</i> dispersa en agar para estudios de sorción continua	63
3.8.2. Caracterización del material	63
3.8.2.1. Determinación del pH en el punto de carga cero	63
3.8.2.2. Caracterización superficial	64
3.8.3. Diseño experimental	65
3.8.3.1. Screening o cribado	65
3.8.3.2. Optimización	66
3.8.4. Estudios de sorción en lote	67
3.8.4.1. Estudios cinéticos	67

3.8.4.2. Estudios termodinámicos	68
3.8.4.3. Estudios de iones interferentes en la sorción	68
3.8.5. Estudio de sorción continua en columna	69
3.8.5.1. Estudios de desorción	69
3.9. Materiales y métodos. Sorbente: Quitosano	70
3.9.1. Acondicionamiento del material	70
3.9.1.1. Preparación de esferas de quitosano	70
3.9.2. Caracterización del material	71
3.9.2.1. Determinación del pH en el punto de carga cero	71
3.9.2.2. Determinación del peso molecular del polímero quitosano por medidas de viscosidad	71
3.9.2.3. Caracterización superficial	72
3.9.2.4. Grado de acetilación	73
3.9.2.5. Análisis termogravimétrico	74
3.9.3. Estudios de sorción en lote	75
3.9.3.1. Estudios cinéticos	75
3.9.3.2. Estudios termodinámicos	75
3.9.3.3. Estudios de iones interferentes en la sorción	76
3.9.4. Estudio de sorción continua en columna	76
3.9.4.1. Estudios de sorción continua en columna – Muestra de agua real	77
3.9.4.2. Determinación de Cr(VI) en solución	78
3.10. Materiales y métodos. Sorbente: Cáscara de naranja	79
3.10.1. Acondicionamiento del material	79
3.10.2. Caracterización del material	79
3.10.2.1. Determinación del pH en el punto de carga cero	79
3.10.2.2. Caracterización superficial	79
3.10.3. Diseño experimental	81
3.10.3.1. Screening o cribado	81

3.10.3.2. Optimización	82
3.10.4. Estudios de sorción en lote	83
3.10.4.1. Estudios cinéticos	83
3.10.4.2. Estudios termodinámicos	83
3.10.4.3. Estudios de iones interferentes en la sorción	84
3.10.5. Estudio de sorción continua en columna	84
3.10.5.1. Estudios de desorción en columna	85
 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 86
 4.1. Resultados. Sorbente: Alga verde <i>S. Pacifica</i>	 87
4.1.1. Caracterización del material	87
4.1.1.1. Determinación del valor de pH en el punto de carga cero:	87
4.1.1.2. Caracterización superficial	89
4.1.1.3. Análisis FTIR	92
4.1.2. Diseño experimental. Screening o cribado/tamizado y optimización del proceso de sorción	94
4.1.3. Estudios cinéticos	99
4.1.3.1. Determinación de la energía de activación	107
4.1.4. Estudios termodinámicos	109
4.1.4.1. Isotermas de sorción	109
4.1.4.2. Estudios de competencia de sorción	114
4.1.4.3. Determinación de parámetros termodinámicos de la reacción de sorción	116
4.1.5. Estudio de sorción continua en columna	118
4.1.5.1. Escalado y ajustes al modelo profundidad de lecho y tiempo de servicio (Bed Depth Service Time o BDST)	122
4.1.5.2. Estudio de desorción en columna	125
 4.2. Resultados. Sorbente: Quitosano	 127
4.2.1. Caracterización del material	127
4.2.1.1. Determinación del valor de pH en el punto de carga cero	127

4.2.1.2. Caracterización superficial	129
4.2.1.3. Análisis termogravimétrico	133
4.2.1.4. Análisis FTIR	135
4.2.1.5. Determinación de grado de acetilación	138
4.2.1.6. Determinación del peso molecular del polímero por medidas de viscosidad	140
4.2.2. Diseño experimental. Screening o cribado/tamizado y optimización del proceso de sorción	143
4.2.3. Experimentos cinéticos	148
4.2.3.1. Determinación de la energía de activación	156
4.2.4. Estudios termodinámicos	158
4.2.4.1. Isotermas de sorción	158
4.2.4.2. Estudios de competencia de sorción	163
4.2.4.3. Determinación de parámetros termodinámicos de la reacción de sorción	167
4.2.5. Estudio de sorción continua en columna	169
4.2.5.1. Escalado y ajustes al modelo profundidad de lecho y tiempo de servicio (Bed Depth Service Time o BDST)	173
4.2.5.2. Estudio de desorción en columna - Muestra de agua real	175
4.3. Resultados. Sorbente: Cáscara de naranja	179
4.3.1. Caracterización del material	179
4.3.1.1. Determinación del valor de pH en el punto de carga cero	179
4.3.1.2. Caracterización superficial	181
4.3.1.3. Análisis FTIR	185
4.3.2. Diseño experimental. Screening o cribado/tamizado y optimización del proceso de sorción	188
4.3.3. Estudios cinéticos	193
4.3.3.1. Determinación de la energía de activación	201
4.3.4. Experimentos termodinámicos	203
4.3.4.1. Isotermas de sorción	203

4.3.4.2. Estudios de competencia de sorción	208
4.3.4.3. Determinación de parámetros termodinámicos de la reacción de sorción	210
4.3.5. Estudio de sorción continua en columna	212
4.3.5.1. Escalado y ajustes al modelo profundidad de lecho y tiempo de servicio (Bed Depth Service Time o BDST)	216
4.3.5.2. Estudio de desorción en columna	218
4.4. Mecanismos de sorción	219
4.4.1. Alga verde <i>S. pacifica</i>	219
4.4.2. Quitosano	221
4.4.3. Cáscara de naranja	223
CONCLUSIONES	227
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	231

Índice de figuras

Figura 1. Distribución del agua en el mundo	2
Figura 2. Extracciones de agua por sector	3
Figura 3. Extracciones de agua por origen	4
Figura 4. Perlas de resinas de intercambio iónico.	7
Figura 5. Carbón activado.....	8
Figura 6. Pieza de una aleación de cobre-molibdeno.	12
Figura 7. Estructura del cofactor FeMo presente en la enzima nitrogenasa indicando los sitios de unión a la misma.	14
Figura 8. Estructura del cofactor molibdeno formado por el complejo Molibdenopterina- Molibdeno (VI).....	16
Figura 9. Imagen de las instalaciones de Minera Alumbrera en Catamarca. En el yacimiento se extrae cobre, oro y molibdeno.....	20
Figura 10. Imágenes de algas pardas (<i>Laminaria</i>), algas rojas (<i>Gracilaria</i>) y algas verdes (<i>Caulerpa</i>).	22
Figura 11. Modelo de pared celular para algas pardas del orden Fucales	23
Figura 12. Estructura típica de fucoidan obtenido de algunas especies de algas pardas del orden Fucales.....	24
Figura 13. Estructuras de algunos tipos de carragenanos	25
Figura 14. Imagen del langostino <i>Pandalus borealis</i>	27
Figura 15. Estructura molecular del quitosano.	29

Figura 16. Vista de una naranja y su corte transversal.	30
Figura 17. Estructura de la celulosa.	31
Figura 18. Ejemplos de estructuras de xilano y pectina.....	32
Figura 19. Curva de calibración para cuantificar Mo(VI) en solución.	41
Figura 20. Curva de calibración para cuantificar Cr(VI) en solución.	78
Figura 21. Determinación del pH de punto de carga cero.	88
Figura 22. Imágenes SEM de <i>Spongomorpha Pacifica</i>	90
Figura 23. Análisis EDS de <i>Spongomorpha Pacifica</i> luego de la sorción de Mo(VI)	91
Figura 24. Espectro FTIR del alga verde antes y luego de la exposición a Mo(VI).	92
Figura 25. Superficie de respuesta obtenida a partir del diseño.	98
Figura 26. Cinética a 20°C y sus ajustes a Pseudo primer y Pseudo segundo orden.	99
Figura 27. Cinética a 40°C y sus ajustes a Pseudo primer y Pseudo segundo orden.	100
Figura 28. Cinética a 60°C y sus ajustes a Pseudo primer y Pseudo segundo orden.	101
Figura 29. Cinética a 20°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris	104
Figura 30. Cinética a 40°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.	105
Figura 31. Cinética a 60°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.	106
Figura 32. Gráfico de Arrhenius	108
Figura 33. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre alga verde a 20°C.	110
Figura 34. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre alga verde a 40°C.	111
Figura 35. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre alga verde a 60°C.	112
Figura 36. Isotermas de competencia en presencia de anión fosfato (PO_4^{3-}) 1mM.	115

Figura 37. Gráfico de van't Hoff para la determinación de los parámetros termodinámicos.	117
Figura 38. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.	118
Figura 39. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.	119
Figura 40. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.	120
Figura 41. Gráfico tiempo de servicio versus altura de lecho.	124
Figura 42. Desorción de la columna de gel agar-alga.	126
Figura 43. Determinación de pH en el punto de carga cero.	128
Figura 44. Imágenes MEB de esferas de quitosano	130
Figura 45. Análisis EDS de las esferas expuestas a Mo(VI)	131
Figura 46. Análisis EDS de la muestra de quitosano tratada con Mo(VI)	132
Figura 47. Análisis termogravimétrico de muestras de quitosano antes y después de tratar con Mo(VI).	134
Figura 48. Espectro FTIR de las esferas de quitosano antes y luego de la exposición a Mo(VI).	136
Figura 49. Espectro FTIR de las esferas de quitosano.	137
Figura 50. Espectro de ^1H RMN del polímero.	139
Figura 51. Gráfica $[\ln(t/t_0)]/C$ vs C .	140
Figura 52. Gráfica $[(t-t_0)/t_0]$ vs C .	141
Figura 53. Superficie de respuesta obtenida a partir del diseño (I).	147
Figura 54. Superficie de respuesta obtenida a partir del diseño (II).	147
Figura 55. Cinética a 20°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden.	148

Figura 56. Cinética a 30°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden	149
Figura 57. Cinética a 40°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden	150
Figura 58. Cinética a 20°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris	153
Figura 59. Cinética a 30°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.	154
Figura 60. Cinética a 40°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.	155
Figura 61. Gráfica de Arrhenius.....	156
Figura 62. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre quitosano a 20°C.	159
Figura 63. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre quitosano a 30°C.	160
Figura 64. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre quitosano a 40°C.	161
Figura 65. Isotermas de competencia en presencia de anión fosfato (PO_4^{3-}) 1mM.....	164
Figura 66. Isotermas de competencia en presencia de anión arseniato (AsO_4^{3-}) 1mM. ...	165
Figura 67. Isotermas de competencia en presencia de anión selenito (SeO_3^{2-}) 1mM.	166
Figura 68. Gráfico de van't Hoff para la determinación de los parámetros termodinámicos.	167
Figura 69. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.	169
Figura 70. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.	170
Figura 71. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.	171
Figura 72. Gráfico tiempo de servicio versus altura de lecho.....	174
Figura 73. Primera desorción de la columna. Flujo: 2 mL min ⁻¹	176
Figura 74. Segunda desorción de la columna. Flujo: 2 mL min ⁻¹	177
Figura 75. Determinación del punto carga cero.	180
Figura 76. Análisis EDS de las muestras sin tratar y expuestas a Mo(VI).....	182

Figura 77. Imágenes SEM de la cáscara de naranja	183
Figura 78. Imágenes SEM de la cáscara de naranja (continuación)	184
Figura 79. Espectro de FT-IR de cáscara de naranja antes y luego de la exposición a Mo(VI).	187
Figura 80. Superficie de respuesta obtenida a partir del diseño.	192
Figura 81. Cinética a 20°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden.	193
Figura 82. Cinética a 40°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden.	194
Figura 83. Cinética a 50°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden	195
Figura 84. Cinética a 20°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris	198
Figura 85. Cinética a 40°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.	199
Figura 86. Cinética a 50°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.	200
Figura 87. Gráfica de Arrhenius.....	202
Figura 88. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre cáscara de naranja a 20°C.	204
Figura 89. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre cáscara de naranja a 40°C.	205
Figura 90. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre cáscara de naranja a 50°C.	206
Figura 91. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre cáscara de naranja a 20°C en presencia y ausencia de ion fosfato.....	209
Figura 92. Determinación de los parámetros termodinámicos.	211
Figura 93. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta modificado y Thomas	212
Figura 94. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta modificado y Thomas	213

Figura 95. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta modificado y Thomas	214
Figura 96. Gráfico tiempo de servicio versus altura de lecho.....	217
Figura 97. Mecanismo propuesto para la remoción de Mo(VI) por el alga verde <i>Spongomorpha pacifica</i>	220
Figura 98. Mecanismo propuesto para la remoción de Mo(VI) por el polímero quitosano.	222
Figura 99. Mecanismo propuesto para la remoción de Mo(VI) por pectina de la cáscara de naranja.....	224

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación entre los procesos de biosorción y bioacumulación.....	9
Tabla 2. Comparación entre los procesos de biosorción y bioacumulación (continuación).	10
Tabla 3. Propiedades del molibdeno.....	11
Tabla 4. Datos de la curva de calibración para cuantificar Mo(VI) en solución.....	40
Tabla 5. Factores y niveles del diseño Plackett Burman	65
Tabla 6. Condiciones experimentales del diseño.....	65
Tabla 7. Condiciones experimentales del Diseño Central Compuesto.	66
Tabla 8. Factores y niveles del diseño Plackett Burman.	81
Tabla 9. Condiciones experimentales del diseño.	81
Tabla 10. Condiciones experimentales del Diseño Central Compuesto.	82
Tabla 11. Determinación del pH en el punto de carga cero.	87
Tabla 12. Diseño Plackett-Burman para el screening o cribado.	94
Tabla 13. Tabla ANOVA del Screening.....	95
Tabla 14. Diseño Central Compuesto para la optimización	96
Tabla 15. ANOVA de la Optimización.	97
Tabla 16. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-primer orden a 20°C, 40°C y 60°C..	102
Tabla 17. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden a 20°C, 40°C y 60°C.	102

Tabla 18. Parámetros cinéticos del modelo difusional de Weber-Morris a 20°C, 40°C y 60°C	103
Tabla 19. Parámetros característicos de los diferentes modelos de isothermas y coeficiente de determinación (R^2)	109
Tabla 20. Comparación de los parámetros de las isothermas de competencia con otros aniones.	114
Tabla 21. Parámetros termodinámicos.	116
Tabla 22. Parámetros de los ajustes a los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado	121
Tabla 23. Valores experimentales obtenidos.	121
Tabla 24. Parámetros del ajuste al modelo BDST.	123
Tabla 25. Determinación del pH en el punto de carga cero.	127
Tabla 26. Valores de ajuste I.	141
Tabla 27. Valores de ajuste II.	142
Tabla 28. Diseño Plackett-Burman para el screening o cribado.	143
Tabla 29. Tabla ANOVA del Screening.	144
Tabla 30. Diseño Central Compuesto para la optimización.	145
Tabla 31. ANOVA de la Optimización.	146
Tabla 32. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden a 20°C, 30°C y 40°C.	151
Tabla 33. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-primer orden a 20°C, 30°C y 40°C.	151

Tabla 34. Parámetros cinéticos del modelo difusional de Weber-Morris a 20°C, 30°C y 40°C.....	152
Tabla 35. Parámetros característicos de los diferentes modelos de isotermas y coeficiente de determinación (R^2).....	158
Tabla 36. Parámetros de ajustes de Langmuir de los datos experimentales de isotermas en presencia de ion competidor.....	163
Tabla 37. Parámetros termodinámicos.....	168
Tabla 38. Parámetros de los ajustes a modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado	172
Tabla 39. Valores experimentales obtenidos de los estudios de sorción continua.....	172
Tabla 40. Parámetros del ajuste al modelo BDST.	173
Tabla 41. Determinación del pH en el punto de carga cero.	179
Tabla 42. Diseño Plackett-Burman para la etapa de screening. $[\text{MoO}_4^{2-}]_0=1,5 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, Volumen del lote: 10mL.	188
Tabla 43. Tabla ANOVA del Screening.....	189
Tabla 44. Diseño Central Compuesto para la optimización	190
Tabla 45. ANOVA de la Optimización.	191
Tabla 46. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-primer orden a 20°C, 40°C y 50°C.	196
Tabla 47. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden a 20°C, 40°C y 50°C	196

Tabla 48. Parámetros cinéticos del modelo difusional de Weber-Morris a 20°C, 40°C y 50°C	197
Tabla 49. Parámetros característicos de los diferentes modelos de isothermas y coeficiente de determinación (R^2)	203
Tabla 50. Parámetros de ajustes de Langmuir de los datos experimentales de isothermas en presencia de ion competidor	208
Tabla 51. Parámetros termodinámicos	210
Tabla 52. Parámetros de los ajustes a los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado	215
Tabla 53. Valores experimentales obtenidos	215
Tabla 54. Parámetros del ajuste al modelo BDST	216

Abreviaturas

BDST: “Bed Depth Service Time” – Altura de lecho y tiempo de servicio

BIRF: Banco Internacional de Reconstrucción y Fomento

C_0 : Concentración de sorbato inicial (Lote) o Concentración de sorbato de entrada a la columna(Columna)

C_e : Concentración de sorbato en el equilibrio

C_t : Concentración de sorbato al tiempo t

EDS: “Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy” - Espectroscopía de rayos x de energía dispersa

FAO: “Food and Agriculture Organization of the United Nations” – Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura

FTIR: “Fourier-transform infrared spectroscopy” - Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier

k_1 : Constante cinética del modelo de Pseudo-primer orden

k_2 : Constante cinética del modelo de Pseudo-segundo orden

k_{BDST} : Constante del modelo BDST

k_d : Constante cinética del modelo de difusión de Weber Morris

K_{DR} : Constante del modelo de Dubinin-Radushkevich

K_{eq} : Constante de equilibrio

K_L : Constante de Langmuir

K_s : Constante de Sips

k_{Th} : Constante de Thomas

m: Masa

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido

N_0 : Capacidad de sorción (Modelo BDST)

NOAEL: “No Observed Adverse Effect Level” - Nivel sin efecto adverso observable

pHpcc: pH en el punto de carga cero

Q: Caudal

q_e : Capacidad de sorción en el equilibrio

q_{\max} : Máxima capacidad de sorción

q_t : Capacidad de sorción al tiempo t

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

T: Temperatura

t: Tiempo

t_{50} : Tiempo en el que la concentración de salida es 50% de la de entrada

t_{80} : Tiempo en el que la concentración de salida es 80% de la de entrada

t_b : Tiempo de quiebre

TGA: “Thermogravimetric Analysis” – Análisis termogravimétrico

t_{sat} : Tiempo de saturación

v: Velocidad de flujo

V: Volumen

Z: Altura de lecho

Z_0 : Altura mínima de lecho

β : Constante del modelo de Dubinin-Radushkevich

β_s : Exponente de Sips

ε : Potencial de Polanyi

Resumen

El molibdeno es un elemento ampliamente utilizado en aplicaciones industriales especializadas. Constituye un elemento esencial en plantas y animales. Presenta un requerimiento diario estimado de 75 a 250 μg en adultos y forma parte de cofactores en las enzimas sulfito oxidasa, xantina oxidasa y aldehído oxidasa. Una elevada dosis de molibdeno puede sin embargo ser perjudicial para la salud, aunque la evidencia de los síntomas en humanos es limitada. En literatura existen varios trabajos que estudian el impacto en la salud de un exceso del elemento. La interacción de molibdeno con azufre en el rumen forma tiomolibdatos, especies que inhiben la absorción de cobre y la actividad de enzimas dependientes de cobre. Los síntomas de molibdenosis (también conocida como “teart”) son similares a los de la deficiencia de cobre e incluye anemia, anorexia, diarrea, anormalidades en articulaciones, osteoporosis y decoloración en el pelo de los animales.

Varias industrias producen y descargan al ambiente desechos conteniendo distintos metales pesados, entre ellas la minería y la fundición, la industria de acabado de superficies, de producción de energía y combustibles, la industria de pesticidas y fertilizantes, la metalurgia, los procesos de electroplatinado, de electrólisis, de electro-ósmosis, las curtiembres, la industria fotográfica, la fabricación de electrodomésticos, la industria aeroespacial, etc. Por lo tanto, la demanda de metales como recursos es importante y trae aparejado además serios riesgos de contaminación ambiental, poniendo en peligro la salud humana y los ecosistemas. Las metodologías para remover iones metálicos de soluciones acuosas se basan principalmente en tecnologías físicas, químicas y biológicas. Entre los métodos convencionales propuestos se encuentran precipitación química, filtración, intercambio iónico, tratamiento electroquímico, tecnologías de membranas, sorción sobre carbón activado, evaporación, etc. La biosorción de metales pesados en soluciones acuosas es un proceso relativamente nuevo que se ha confirmado como un proceso prometedor en la remoción de metales pesados. Esta consiste en la captación pasiva de contaminantes por materia biológica muerta o inactivada o derivados de fuentes biológicas.

En la literatura pueden encontrarse múltiples sorbentes, entre ellos pueden encontrarse desechos de la agricultura como restos de frutas y vegetales, cáscara de arroz, salvado de soja y trigo, residuos naturales como desechos de plantas, aserrín, corteza de árboles, malezas, etc.

En este trabajo de tesis se propuso estudiar la remoción de molibdeno hexavalente en solución acuosa utilizando el alga verde *Spongomorpha pacifica*, el biopolímero quitosano y la cáscara de naranja como biosorbentes. Los estudios incluyeron experimentos cinéticos y termodinámicos en lote y estudios de remoción continua en columnas de lecho fijo. Se realizaron además caracterizaciones de los materiales a través distintas técnicas. El ajuste de los datos experimentales a distintos modelos teóricos, puede contribuir al entendimiento del proceso de sorción y aportar información útil para su escalado a dimensiones mayores.

Los resultados de los estudios cinéticos y termodinámicos sobre *S. pacifica* sugirieron que el proceso de remoción responde al modelo cinético de pseudo-primer orden y al modelo de isoterma de Langmuir. El valor de q_{\max} obtenido a 20°C en dicho ajuste fue de (1300 mg g⁻¹). La presencia de iones fosfato produciría una disminución de este valor. Los valores obtenidos de energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius y energía libre a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich confirmarían que el mecanismo del proceso de sorción es del tipo químico. Los parámetros termodinámicos del proceso permitieron caracterizar a la reacción como espontánea y endotérmica, conducida entrópicamente. El análisis EDS confirmó la presencia de Mo en la superficie de alga y el análisis por FTIR sugeriría que grupos oxidrilos y carboxilos están involucrados en el proceso de sorción.

En los estudios de sorción continua los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Thomas y Dosis-respuesta modificado. Este último fue el que describió de forma más adecuada el comportamiento observado. Los valores de q_{Th} obtenidos resultaron comparables a los valores experimentales. Los tiempos de ruptura, saturación y la capacidad de remoción aumentaron al aumentar la altura de lecho. El ajuste satisfactorio al

modelo de altura de lecho y tiempo de servicio (BDST) permitiría realizar un escalado del proceso a alturas mayores a escalas reducidas. Se calculó también la altura de lecho crítica, Z_0 , que resultó 1,7 cm, un valor más pequeño que las columnas ensayadas. El estudio de desorción con hidróxido de sodio resultó de baja eficiencia.

Los resultados de los estudios cinéticos y termodinámicos sobre esferas de quitosano sugirieron que el proceso de remoción responde al modelo cinético de pseudo-segundo orden y al modelo de isoterma de Langmuir. El valor de q_{\max} obtenido a 20°C en dicho ajuste fue de 260 mg g⁻¹. La presencia de iones fosfato, arseniato y selenito produciría una disminución de este valor. Los valores obtenidos de energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius y energía libre a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich confirmarían que el mecanismo del proceso de sorción es del tipo químico. Los parámetros termodinámicos del proceso permitieron caracterizar a la reacción como un proceso espontáneo, exotérmico y con una disminución en el desorden. El análisis EDS confirmó la presencia de Mo en la superficie de las esferas y el análisis por FTIR sugeriría que grupos oxhidrilos están involucrados en el proceso de sorción. Posiblemente los grupos amino cargados positivamente de los residuos desacetilados favorecerían la atracción de los iones de Mo(VI) cargados negativamente hacia su superficie.

En los estudios de sorción continua realizados con el polímero, utilizado como un polvo fino, se ajustaron los datos experimentales a los modelos de Thomas y Dosis-respuesta modificado. Este último fue el que describió de forma más adecuada el comportamiento observado. Los valores de q_{Th} obtenidos resultaron comparables a los valores experimentales. Los tiempos de ruptura, saturación y la capacidad de remoción aumentaron al aumentar la altura de lecho. El ajuste satisfactorio al modelo de altura de lecho y tiempo de servicio (BDST) permitiría realizar un escalado del proceso a alturas mayores a escalas reducidas. Se calculó también la altura de lecho crítica, Z_0 , que resultó 0,7 cm, un valor más pequeño que las columnas ensayadas. El estudio de desorción con hidróxido de sodio resultó eficiente y permitiría liberar los iones molibdato unidos al sorbente.

Los resultados de los estudios cinéticos y termodinámicos sobre cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) sugirieron que el proceso de remoción responde al modelo cinético de pseudo-segundo orden y al modelo de isoterma de Langmuir. El valor de q_{\max} obtenido a 20°C en dicho ajuste fue de 36 mg g⁻¹. La presencia de iones fosfato produciría una disminución de este valor. Los valores obtenidos de energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius y energía libre a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich confirmaron que el mecanismo del proceso de sorción es del tipo químico. Los parámetros termodinámicos del proceso permitieron caracterizar al mismo como espontáneo, exotérmico y acompañado de un aumento en entropía. El análisis EDS confirmó la presencia de Mo en la superficie de alga y el análisis por FTIR sugeriría que grupos oxidrilos y carboxilos están involucrados en el proceso de sorción.

En los estudios de sorción continua se ajustaron los datos experimentales a los modelos de Thomas y Dosis-respuesta modificado. Los valores de q_{Th} obtenidos resultaron comparables a los valores experimentales. Los tiempos de ruptura, saturación y la capacidad de remoción aumentaron al aumentar la altura de lecho. En el estudio de desorción con hidróxido de sodio se observó la degradación del sorbente impidiendo el uso de esta solución como desorbente.

Con los resultados obtenidos se propusieron mecanismos para describir el proceso de sorción del molibdato sobre la superficie de los sorbentes.

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1. Aguas. Generalidades

El acceso al agua ha sido y sigue siendo un factor fundamental en el desarrollo de la civilización debido a su importancia en la alimentación, en la industria y en la agricultura.

En noviembre de 2002, el Comité de Derechos Económicos, Sociales y Culturales adoptó la Observación General n°15 sobre el derecho al agua. En ella se establece que “El derecho humano al agua es indispensable para una vida humana digna” y define el derecho al agua como “el derecho de cada uno a disponer de agua suficiente, salubre, aceptable, físicamente accesible y asequible para su uso personal y doméstico”. Posteriormente, el 28 de julio de 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas aprobó la resolución 64/292 donde se reconoce al agua potable como un derecho humano esencial (1).

A pesar de que el agua presente en el planeta representa un volumen inmenso, el agua dulce representa sólo un 3% de la misma. A su vez, de este 3%, casi el 70% se encuentra formando parte de casquetes polares y glaciares, un 30% se encuentra como agua subterránea, y solo un porcentaje muy reducido se encuentra como agua superficial fácilmente accesible como lagos y ríos (2).

Introducción

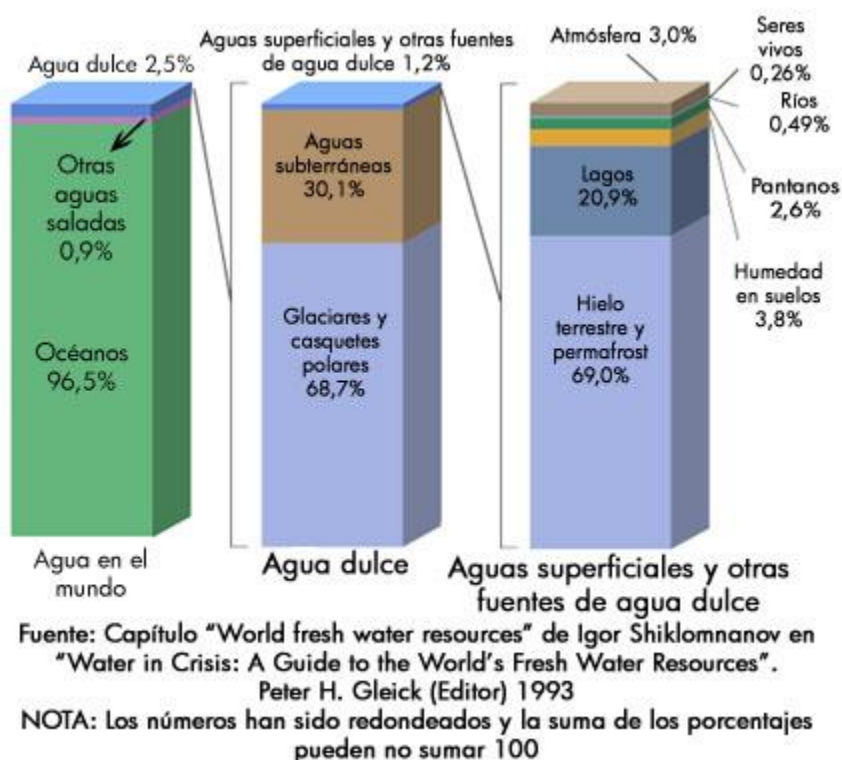


Figura 1. Distribución del agua en el mundo. Adaptado de "Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources"(2).

En Argentina existe una distribución desigual de sus recursos hídricos. El país presenta tres grandes regiones climáticas: húmeda, semiárida y árida, separadas por las isoyetas de 800 y 500 mm respectivamente:

- La región húmeda abarca un 24 por ciento de la superficie total del país, con precipitaciones que superan los 800 mm por año.
- La región semiárida ocupa el 15 por ciento de la superficie argentina, donde las precipitaciones oscilan entre 500 y 800 mm anuales.
- La región árida comprende el 61 por ciento de la superficie total continental de la Argentina, donde las precipitaciones no superan los 500 mm anuales. (3)

Introducción

En 2011, la extracción hídrica total nacional alcanzó un volumen de 37,78 km³, de los cuales 27,93 km³, equivalente a un 74% del total, provenían del sector agrícola. Este dato pone en evidencia la importancia de este recurso en este sector, que a su vez representa una parte importante en la economía del país.

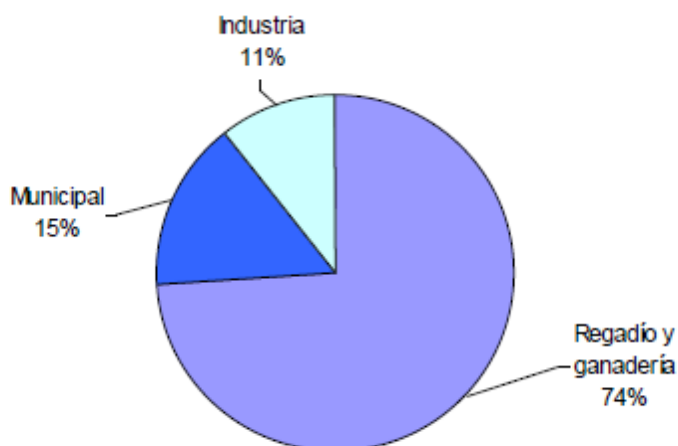


Figura 2. Extracciones de agua por sector. Total 37780 millones de m³ en 2011. Extraída de AQUASTAT de la FAO(3)

Por otro lado, de los 37780 millones de m³ extraídos en 2011, un 30% proviene de aguas subterráneas. Comparado con el 69,8% proveniente de aguas superficiales, este valor resulta poco adecuado para reflejar la importancia de las mismas debido a que las aguas subterráneas juegan un papel fundamental en períodos de sequía o de déficit hídrico estacional. Además, estas han jugado un papel fundamental en el abastecimiento de la población, la industria y el riego en regiones áridas y semiáridas. Existen poblaciones tanto urbanas como rurales que se abastecen total o parcialmente con agua subterránea, pero existen limitaciones en su uso debido a su calidad y a la vulnerabilidad de los acuíferos ya

Introducción

sea, por el uso no sustentable de los mismos, o de la contaminación de los sistemas provocada por las actividades humanas.

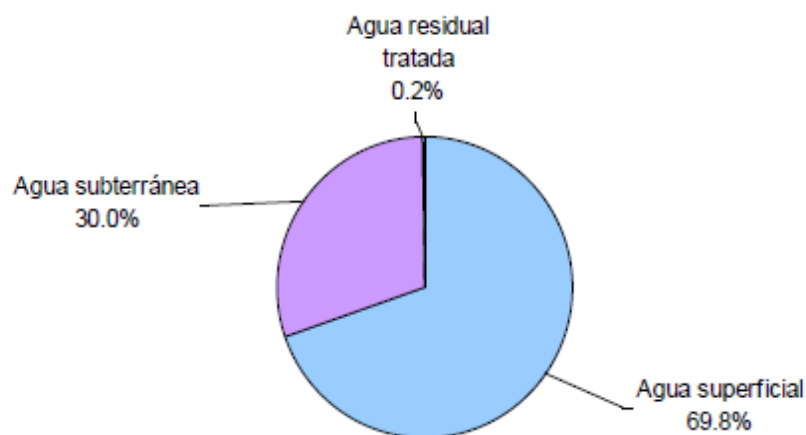


Figura 3. Extracciones de agua por origen. Total 37780 millones de m³ en 2011. Extraída de AQUASTAT de la FAO(3)

Existe una amenaza creciente a la sostenibilidad de las fuentes de agua superficial y subterránea por la alteración antrópica del uso del suelo, prácticas agrícolas, deforestación, uso de agroquímicos y cambios en el uso del suelo. Por ejemplo:

La contaminación de acuíferos por disposición de líquidos cloacales en pozos ciegos, como ocurre con el “Puelche” en la Provincia de Buenos Aires o el desarrollo urbano industrial intensivo como sucede en el cordón urbano industrial que bordea al Río Paraná desde Rosario hasta La Plata, donde se observan ríos en estado muy grave de contaminación como el Matanza Riachuelo y el Reconquista, en la zona del Gran Buenos Aires. La cuenca Matanza Riachuelo sufre la contaminación de tres mil empresas que vuelcan a diario residuos tóxicos y no tóxicos a los que se suman los efluentes cloacales.

Introducción

En Argentina la mayor parte del agua extraída del subsuelo proviene de sedimentos finos de origen eólico ricos en vidrio volcánico (vitroclastos) que son responsables de los elevados contenidos de arsénico, flúor y vanadio entre otros, en las aguas superficiales y subterráneas (4).

Según el Banco Internacional de Reconstrucción y Fomento (BIRF), la contaminación de las aguas subterráneas, producto del mal manejo de los acuíferos (sobre-explotación generalizada o sobre-extracción localizada, falta de medidas de protección y de conservación), y de las fallas en los sistemas de saneamiento que contaminan directamente las fuentes de abastecimiento, es el problema de contaminación más importante en la Argentina (5).

1.1.1. Tratamientos de aguas contaminadas

Varias industrias producen y descargan al ambiente desechos conteniendo distintos metales pesados, entre ellas la minería y la fundición, la industria de acabado de superficies, de producción de energía y combustibles, la industria de pesticidas y fertilizantes, la metalurgia, los procesos de electroplatinado, de electrólisis, de electro-ósmosis, las curtiembres, la industria fotográfica, la fabricación de electrodomésticos, la industria aeroespacial, etc.

Por lo tanto, la demanda de metales como recursos es importante y trae aparejado además serios riesgos de contaminación ambiental, poniendo en peligro la salud humana y los ecosistemas.

Las metodologías para remover iones metálicos de soluciones acuosas se basan principalmente en tecnologías físicas, químicas y biológicas. Entre los métodos convencionales propuestos se encuentran precipitación química, filtración, intercambio

Introducción

iónico, tratamiento electroquímico, tecnologías de membranas, sorción sobre carbón activado, evaporación, etc.

La precipitación química ha sido un método efectivo y muy utilizado en la industria debido a su simplicidad. En estos procesos se forman precipitados que pueden separarse del agua por sedimentación o filtración y el agua tratada luego se deja decantar y se descarga o se reutiliza. Estos pueden incluir la precipitación como hidróxidos, pero también como sulfuros (6). Algunas de las limitaciones que presenta esta metodología es la generación de grandes volúmenes de lodos de baja densidad que pueden presentar problemas en su tratamiento y eliminación. Por otro lado, algunos hidróxidos metálicos son anfotéricos por lo que en las condiciones ideales de pH para la precipitación de uno de los metales se puede producir la redisolución de otro. Finalmente, la presencia de agentes complejantes puede inhibir la precipitación del hidróxido metálico.

La precipitación a través de la formación de sulfuros metálicos presenta la ventaja de que los mismos presentan solubilidades menores que los hidróxidos metálicos y no son anfotéricos, permitiendo operar en un mayor rango de pH con un alto grado de remoción (6). Una de las desventajas que presentaría este método es que debe realizarse en medio neutro o alcalino para evitar la liberación de sulfuro de hidrógeno que ocurriría en condiciones ácidas.

Los procesos de intercambio iónico presentan ventajas en la remoción de metales pesados como alta eficiencia y rápida cinética (7). Las resinas de intercambio iónico, sintéticas o naturales, tienen la habilidad específica de intercambiar sus cationes con los metales en las aguas de desecho. Las resinas intercambiadoras de cationes más comunes son resinas muy ácidas con grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) y resinas débilmente ácidas con grupos ácido carboxílico ($-\text{COOH}$). Los iones hidrógeno de ambos grupos pueden servir como iones intercambiables con cationes metálicos. La remoción de iones metálicos por resinas de intercambio iónico se ve afectada por variables como pH, temperatura, concentración

Introducción

inicial del metal y tiempo de contacto (8). Aparte de resinas sintéticas, existen trabajos donde se han utilizado zeolitas y minerales de silicato naturales para remover iones metálicos debido a su gran abundancia y bajo costo.



Figura 4. Perlas de resinas de intercambio iónico¹.

La sorción es un método efectivo y económico que ofrece flexibilidad en el diseño y operación y en muchos casos produce efluentes tratados de alta calidad. Además, como la sorción puede ser reversible, los sorbentes pueden regenerarse a través de un proceso adecuado de desorción. Entre los materiales utilizados pueden hallarse sorbentes de carbón activado, debido a la gran cantidad de microporos y mesoporos que resultan en una gran área superficial; existen sorbentes basados en nanotubos de carbono y también basados en otros materiales de bajo costo.

¹ Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ion_exchange_resin_beads.jpg



Figura 5. Carbón activado².

1.2. Biosorción

La biosorción de metales pesados en soluciones acuosas es un proceso relativamente nuevo que se ha confirmado como un proceso prometedor en la remoción de metales pesados.

Deben distinguirse los términos biosorción de bioacumulación. La bioacumulación puede definirse como un fenómeno que ocurre en células vivas; mientras que los mecanismos de biosorción se basan en el uso de biomasa muerta (9). En la bioacumulación, una especie química es transportada dentro de la célula, es acumulada intracelularmente a través de la membrana e ingresa al ciclo metabólico de la célula. La biosorción, en cambio, puede definirse como la captación pasiva de contaminantes por materia biológica muerta o inactivada o derivados de fuentes biológicas (9). Las principales ventajas de la biosorción son su alta efectividad y el bajo costo de los sorbentes. Estos procesos son particularmente útiles para tratar soluciones diluidas de metales pesados en aguas residuales (6).

En las **Tabla 1**. Comparación entre los procesos de biosorción y bioacumulación. Tabla 1 y Tabla 2, se enumeran diferencias entre los procesos de biosorción y bioacumulación (9).

² Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Activated_Carbon.jpg

	Biosorción	Bioacumulación
Costo	Usualmente bajo. La mayoría de los biosorbentes proviene de desechos industriales, de desechos agrícolas o de otras biomasa de desecho. El costo involucra principalmente el transporte y posibles modificaciones simples que se le apliquen al material.	Usualmente elevado. El proceso involucra el uso de células vivas y el mantenimiento de las mismas podría encarecer el proceso.
pH	El pH influye de forma importante la capacidad de remoción de la biomasa. Sin embargo, puede operarse en un amplio rango de pH.	Además de afectar el proceso de remoción, las células vivas se ven afectadas por las condiciones de pH del medio.
Mantenimiento/Almacenaje	Sencillo de almacenar y utilizar.	Se requiere proveer de recursos externos para el mantenimiento del cultivo.
Selectividad	Baja. Pero puede mejorarse mediante la modificación y procesamiento del material.	Mejor que la biosorción.
Versatilidad	Razonablemente buena. Los sitios de unión pueden actuar sobre una variedad de iones.	No muy flexible. Susceptible a altas concentraciones de metales o de sales.
Nivel de remoción	Alta. Algunas biomasa pueden remover una cantidad casi tan alta como su peso seco.	Debido a que las células suelen ser sensibles a altas concentraciones de la especie química (tóxica en general), la remoción suele ser baja.

Tabla 1. Comparación entre los procesos de biosorción y bioacumulación.

	Biosorción	Bioacumulación
Velocidad de remoción	Usualmente rápida.	Usualmente más lenta que la biosorción porque depende de la velocidad de acumulación intracelular.
Afinidad por la especie química	Alta en condiciones favorables.	Depende de la toxicidad de la especie química.
Regeneración y reutilización	Alta posibilidad de regeneración del sorbente. Posible reutilización en varios ciclos.	Al acumularse intracelularmente, es limitada.
Recuperación de la especie química a remover	Puede recuperarse haciendo una selección adecuada del eluyente. Usualmente se utilizan soluciones ácidas o alcalinas.	Aunque puede recuperarse la especie química, la biomasa no puede reutilizarse.

Tabla 2. Comparación entre los procesos de biosorción y bioacumulación (continuación).

Según un trabajo de Park y colaboradores de 2010 (10), si bien se ha estudiado la habilidad de microorganismos vivos para remover metales en solución acuosa desde los siglos 18 y 19 (11), sólo recientemente se los han utilizado, tanto vivos como muertos, como sorbentes para recuperar materiales de soluciones acuosas. La aplicación tecnológica más temprana de las técnicas de biosorción se habría utilizado en tratamiento de efluentes (12) y de aguas residuales de industrias químicas (13). La primera patente para equipos de biosorción para tratamiento biológico de aguas residuales se habría otorgado a la compañía Ames Crosta Mills en 1973 (14).

Introducción

En la literatura pueden encontrarse múltiples sorbentes estudiados; muchas biomásas de origen bacteriano, fúngico o de levadura han presentado buenas capacidades de biosorción debido a su composición en la pared celular. También pueden encontrarse estudios donde se han utilizado desechos microbianos producidos por industrias alimenticias, fermentativas o farmacéuticas. Estos desechos suelen crear problemas en la disposición de residuos en estas industrias. Su posible reutilización para otros procesos puede resultar benigno ambientalmente pero también de interés económico al aportar un posible valor agregado. Se han utilizado además desechos de la agricultura como restos de frutas y vegetales, cáscara de arroz, salvado de soja y trigo, residuos naturales como desechos de plantas, aserrín, corteza de árboles, malezas, etc. Además de ser baratos y fácilmente accesibles, muchos de estos desechos poseen buena capacidad de remoción (10).

1.3. Molibdeno

El molibdeno es el elemento número 42 de la tabla periódica. Se halla en la segunda serie de transición en el grupo 6A entre el cromo y el tungsteno. Posee una de las temperaturas de fusión más altas de todos los elementos, pero a diferencia de la mayoría de los metales con puntos de fusión alto, su densidad es solo 25% mayor que la del hierro (15).

Número atómico	42
Peso atómico	95,96
Estructura cristalina	Cúbico centrado en el cuerpo
Parámetro de red	$a = 3,1470 \text{ \AA}$
Densidad	$10,22 \text{ g.cm}^{-3}$
Temperatura de fusión	2623°C
Coefficiente de expansión térmica	$4,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$
Conductividad térmica	$138 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ a } 20^{\circ}\text{C}$

Tabla 3. Propiedades del molibdeno. Extraída del sitio web de la International Molybdenum Association(15)

Introducción

Cuando es añadido al acero o hierros de fundición, el molibdeno mejora la resistencia del material, templabilidad, dureza, su resistencia a elevadas temperaturas y a la corrosión. Las aleaciones basadas en molibdeno tienen una combinación única de propiedades, incluyendo alta resistencia a elevadas temperaturas, alta conductividad térmica y eléctrica, y baja expansión térmica. Es por esto que el molibdeno y las aleaciones que lo contienen, son muy utilizadas en numerosas aplicaciones especializadas hoy en día (15).

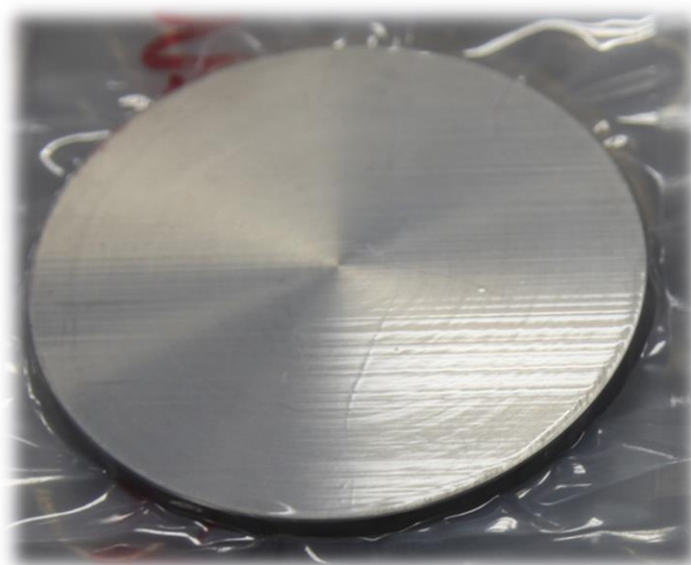


Figura 6. Pieza de una aleación de cobre-molibdeno.³

El molibdeno metálico usualmente es producido por técnicas metalúrgicas donde el polvo de molibdeno es compactado hidrostáticamente y sinterizado a 2100°C. El molibdeno forma óxidos volátiles al calentarse en aire por encima de los 600°C y por lo tanto las aplicaciones a altas temperaturas se limitan a condiciones no oxidantes o en vacío.

³ Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plate_of_Molybdenum_Copper_.jpg

Introducción

Las aleaciones de este metal tienen excelente resistencia y estabilidad mecánica a altas temperaturas (hasta 1900°C). Su gran ductilidad y resistencia les provee una mayor tolerancia a imperfecciones que las cerámicas.

Las propiedades únicas de las aleaciones se utilizan en múltiples aplicaciones (16):

- Ánodos rotatorios de rayos-X utilizados en diagnóstico clínico
- Electrodo de vidrio de hornos de fundición y componentes resistentes al vidrio fundido
- Disipadores térmicos con expansividad térmica equivalentes a la silicona para monturas de chips semiconductores
- Cubiertas pulverizadas en anillos de pistones automotrices y componentes mecánicos para reducir fricción y retardar su desgaste

Existen siete isótopos estables presentes en la naturaleza: ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo y ^{100}Mo , siendo el más abundante el ^{98}Mo (24%). El ^{99}Mo es también un producto de fisión significativo ($t_{1/2} = 66 \text{ h}$) y es utilizado extensamente en medicina nuclear (17).

Históricamente los compuestos de molibdeno se han utilizado ampliamente para análisis colorimétrico en química analítica. En el ambiente, este elemento se distribuye a través de la contaminación proveniente de la industria, por ejemplo como resultado del uso de combustibles fósiles, lixiviación a partir de cenizas volantes y movilización desde desechos de minería (18,19), aunque se ha utilizado también para contrarrestar la deficiencia de molibdeno en cultivos (20).

1.3.1. El molibdeno en plantas

La importancia del molibdeno como micronutriente en plantas se conoce desde hace largo tiempo (21). Las enzimas dependientes de molibdeno nitrogenasa y nitrato reductasa catalizan la fijación de nitrógeno y reducción de nitrato respectivamente (22–25). Las

Introducción

plantas leguminosas pueden fijar el nitrógeno atmosférico bajo una forma biológicamente disponible como es el amoníaco en una reacción catalizada por la nitrogenasa. Esta reacción involucra bacterias *Rhizobium* que se encuentran presentes en los nódulos de sus raíces. Sin embargo, tantos los cultivos de legumbres y de otras especies requieren de la enzima nitrato reductasa (que contiene molibdeno) para la reducción de nitrato (26). El molibdeno es importante además en el metabolismo del azufre en plantas debido a que la oxidación de sulfito a sulfato utiliza la molibdoenzima sulfito oxidasa. Se ha sugerido que un compuesto azul conteniendo antocianina y molibdeno puede estar presente en el género *Brassica* y podría tener un rol en la protección de las plantas frente a la toxicidad debida a molibdeno (27).

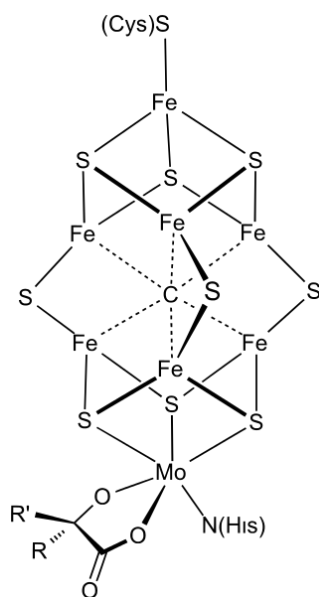


Figura 7. Estructura del cofactor FeMo presente en la enzima nitrogenasa indicando los sitios de unión a la misma⁴.

⁴ Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FeMoco_cluster.svg

Introducción

La deficiencia de molibdeno en plantas fue identificada por primera vez en Australia. Como esta deficiencia previene la fijación de nitrógeno, los síntomas pueden ser similares a aquellos asociados a la deficiencia de nitrógeno. Estos incluyen daños en las hojas y puntos de crecimiento, aunque las observaciones varían entre especies (28). La deficiencia puede corregirse con fertilizantes con Mo a través de fertilización foliar, abono NPK, tratamiento de semillas con Mo o inoculación de *Rhizobium* (29).

La toxicidad por molibdeno es menos frecuente pero se ha estudiado en condiciones de laboratorio y su manifestación más visible es la clorosis amarillo-naranja con tintes pardos en hojas jóvenes (28).

La disponibilidad del molibdeno para las plantas depende tanto de su abundancia como su movilidad en suelos. Los factores que más afectan incluyen el pH del suelo, la cantidad y cristalinidad de óxidos metálicos y el contenido de materia orgánica. Existe una asociación entre la movilidad del molibdeno y los suelos anegados (28). La deficiencia de molibdeno está mayormente asociada a suelos ácidos y los suelos arenosos son más susceptibles que los suelos francos o arcillosos. En esos casos, la deficiencia puede deberse a que se encuentre presente en menores cantidades o a que el mismo está unido fuertemente o a una combinación de ambas. La movilidad de este elemento es mayor en suelos alcalinos debido a la menor unión del molibdato a superficies en suelos en dichas condiciones. De esta manera podría tratarse la deficiencia de molibdeno agregando cal a los suelos.

1.3.2. El molibdeno y la salud humana

El molibdeno es un elemento traza esencial para el ser humano, presentando un requerimiento diario estimado de 75 a 250 µg en adultos (30). Se conocen cuatro enzimas de mamífero dependientes de molibdeno, todas ellas involucrando el ligando molibdopterina en su sitio activo. La sulfito oxidasa, xantina oxidasa y aldehído oxidasa, entre otras, desempeñan papeles importantes en el metabolismo humano (31,32).

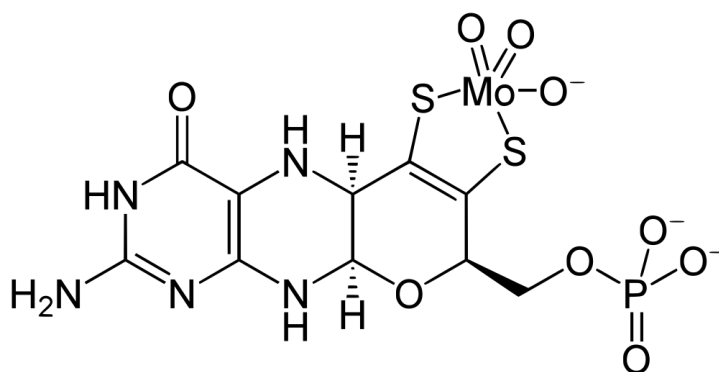


Figura 8. Estructura del cofactor molibdeno formado por el complejo Molibdenopterina-Molibdeno (VI)⁵

Una elevada dosis de molibdeno puede sin embargo ser perjudicial para la salud, aunque la evidencia de los síntomas en humanos es limitada. El Consejo de Alimentos y Nutrición del Instituto de Medicina de Estados Unidos propone un límite máximo de tolerancia en el consumo de molibdeno para adultos de 2 miligramos por día (para niños de 1 a 3 años: 0,3 miligramos por día) (31). La Organización Mundial de la Salud ha determinado un NOAEL (nivel sin efecto adverso observable) de 200 µg por litro a partir de un caso donde una población estuvo expuesta a esa concentración en agua potable durante 2 años. La exposición aguda al molibdeno se ha vinculado a diarrea, anemia y gota, mientras que la exposición ocupacional se ha vinculado a debilidad, fatiga, falta de apetito, anorexia, disfunción hepática, dolor de articulaciones, osteoporosis y temblores (20). Se ha asociado también neumoconiosis a la deficiencia de cobre inducida por molibdeno (20,33).

⁵ Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Molybdenum_cofactor.svg

La toxicidad por molibdeno depende de condiciones fisicoquímicas, de la ruta de exposición, del estado de salud del individuo y de las concentraciones en la dieta de cobre y azufre (20,33).

No existen estándares internacionales para molibdeno en el agua potable. Las Guías de Calidad de Agua Potable de la Organización Mundial de la Salud de 1993 (segunda edición) introdujeron un valor máximo para molibdeno en el agua de consumo de 70 µg por litro, siendo un tercio del NOAEL y basado en estudios de efectos en la salud producto de exposición crónica, incluyendo estudios en animales. Este valor se mantuvo en la tercera edición de las Guías. La cuarta edición de 2011 continuó aconsejando el valor de 70 µg por litro(34), consistente con la evidencia toxicológica y los requerimientos esenciales diarios para molibdeno azufre (33,34). Sin embargo la Organización Mundial de la Salud no continúa promulgando un valor guía formal para molibdeno porque considera que dichas concentraciones raramente se encuentran en el agua potable.

1.3.3. El molibdeno en la salud de animales

La mayoría de los estudios animales se han llevado a cabo con rumiantes, ya que este grupo es particularmente vulnerable a la exposición a molibdeno y puede sufrir tanto por niveles de ingesta demasiado bajos y demasiado altos. Se han identificado efectos en la salud producidos por su deficiencia: en cabras, la deficiencia de este elemento se ha vinculado con una reducción en la fertilidad y una mayor mortalidad (33). Sin embargo, existe en literatura un mayor volumen de trabajos que estudian el impacto en la salud de un exceso del elemento. La interacción de molibdeno con azufre en el rumen forma tiomolibdatos (35,36). El tetratiomolibdato forma dos complejos particularmente estables con cobre: $\text{Cu}_2(\text{HS})_2\text{MoS}_4^{2-}$ y $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{MoS}_4^{4-}$, además del sólido $\text{NH}_4\text{CuMoS}_4$ (37). Estos inhiben la absorción de cobre y la actividad de enzimas dependientes de cobre, explicando por qué la relación molar Cu/Mo en el alimento de rumiantes debe superar el valor de 2 (38). Los

Introducción

síntomas de molibdenosis (también conocida como “teart”) son similares a los de la deficiencia de cobre (38,39) e incluye anemia, anorexia, diarrea, anormalidades en articulaciones, osteoporosis y decoloración en el pelo (33).

Se ha reportado deficiencia de cobre inducida por molibdeno en vacas lecheras en el Valle San Joaquín de California en Estados Unidos (40). En ovejas, la deficiencia de cobre lleva a una condición neurológica llamada lordosis (“swayback”). Este fenómeno se ha observado en el Reino Unido, particularmente en Somerset y Derbyshire (41). La deficiencia de cobre inducida por molibdeno en animales de pastoreo en el Reino Unido se ha observado en suelos ricos en molibdeno (42).

Shen y colaboradores (39) describen síntomas de una condición similar llamada “shakeback” en yaks de la meseta tibetana de Qing Hai. Los síntomas incluyen adelgazamiento, inestabilidad, temblores en el lomo y una reducción de apetito (aunque no se observa decoloración en el pelo). Muchos de estos síntomas son consistentes con deficiencias de cobre inducidas por molibdeno.

Estudios en animales utilizando conejos, ratas y ratones han vinculado altas ingestas de molibdeno en la dieta con pérdida de peso, anorexia, muerte prematura y fertilidad reducida (20,33). Los efectos tóxicos se observaron al administrar Mo(VI) pero no con molibdeno reducido como molibdenita, posiblemente reflejando la biodisponibilidad relativa.

1.3.4. Exposición al molibdeno

Las principales fuentes antropogénicas de molibdeno en el ambiente provienen de la combustión de carbón, de lodos de desechos municipales, y de operaciones industriales y mineras. La ingesta diaria de molibdeno desde el aire y del agua potable es mucho menor al de la dieta, excepto en área de minerías de molibdeno.

Introducción

Las concentraciones de molibdeno en el aire son normalmente bajas comparadas con otros elementos traza. Se pueden hallar concentraciones mayores ($0,01$ a $0,03 \mu\text{g Mo/m}^3$) en muestras de aire de áreas urbanas comparadas con niveles de áreas rurales ($0,001$ a $0,0032 \mu\text{g Mo/m}^3$). Si bien la liberación de molibdeno por fuentes naturales excede aquella por fuentes antropogénicas, la movilización del elemento desde fuentes fósiles puede producir un aumento sustancial del mismo en áreas circundantes al sitio de combustión. Los residuos de la combustión de carbón son una importante fuente antropogénica de molibdeno al ambiente. La concentración en las cenizas puede variar entre 7 y 160 mg Mo/m^3 (43).

Aunque el contenido en suelos ronda entre 1 a 2 mg Mo/kg , el nivel de molibdeno varía considerablemente dependiendo del tipo particular de materiales geológicos presentes en el suelo. Por ejemplo, algunos materiales como el *shale* o roca de esquisto ricos en materia orgánica contienen una alta concentración de molibdeno mientras que en rocas metamórficas y sedimentarias los valores son menores (17,43).

La mayoría de aguas naturales contienen niveles bajos de molibdeno en un rango menor a $2-3 \mu\text{g/L}$, a menos que fuentes antropogénicas contaminen el agua. Cerca de fuentes industriales, tales como áreas de minería de molibdeno, la concentración del mismo en aguas superficiales puede llegar a $0,2-0,4 \text{ mg/L}$ y en aguas subterráneas puede alcanzar los 25 mg/L . La concentración en agua de pozos puede variar significativamente en un rango corto de distancias (43).



Figura 9. Imagen de las instalaciones de Minera Alumbrera en Catamarca. En el yacimiento se extrae cobre, oro y molibdeno.⁶

1.3.5. El molibdeno en aguas subterráneas de Argentina: Llanura Chaco-Pampeana

Algunas de las concentraciones de molibdeno más altas se encuentran en condiciones óxicas y alcalinas. En estos escenarios, su concentración depende de la disponibilidad en los sólidos del acuífero. En la provincia de Córdoba, Nicolli y colaboradores (44) han reportado concentraciones de molibdeno en aguas subterráneas en el rango de 0,97 a 7900 μg por litro con una media de 85,4 μg por litro. En la cuenca del río Salí, Tucumán, se reportó una concentración de 0,2 a 727 μg por litro con una media de 39,7 μg por litro y una mediana de 7 μg por litro (45). En la provincia de Santiago del Estero, se han reportado concentraciones de molibdeno en aguas subterráneas en el rango de 5,4 a 1907 μg por litro (media: 20,0 μg por litro) (46). En la provincia de La Pampa, Smedley y colaboradores hallaron concentraciones en aguas subterráneas en el rango de 2,7 a 990 μg por litro con una media de 61,5 μg por litro (47). En todas estas localizaciones, el origen estaría

⁶ Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Molybdenum_cofactor.svg

relacionado a la presencia de cenizas riolíticas en depósitos de *loess* (depósitos sedimentarios arcillosos de origen eólico) y a la presencia de molibdatos solubles debido a las condiciones óxicas y alcalinas de estos suelos.

1.4. Algas como sorbentes

El término alga se refiere a un grupo grande y diverso de organismos eucariotas que contienen clorofila y llevan a cabo fotosíntesis oxigénica. Si bien la mayoría de las algas son de tamaño microscópico, varias de ellas son macroscópicas; algunas algas marinas pueden alcanzar varios metros de longitud. Entre los grupos de algas se incluyen *Chlorophyta* (algas verdes), *Euglenophyta* (euglenoides también considerados protistas), *Chrysophyta* (algas doradas), *Phaeophyta* (algas pardas), *Pyrrophyta* (dino-flagelados) y *Rhodophyta* (algas rojas)(48).



Figura 10. Imágenes de algas pardas (*Laminaria*), algas rojas (*Gracilaria*) y algas verdes (*Caulerpa*⁷).

Entre los varios sorbentes reportados en la literatura, la biomasa de algas marinas se presenta como un biosorbente prometedor teniendo en cuenta su alta capacidad de sorción, bajo costo, que constituyen un recurso renovable y además su gran abundancia en los océanos del mundo. La cosecha de algas para alimentación y obtención de diferentes productos (agar, alginato, carragenanos, etc.) a nivel mundial supera las 3 millones de

⁷ Extraído de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laminaria.jpg>,
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gracilaria2.JPG> y
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Feathery_caulerpa_at_Finlay%27s_Point_PA011699.JPG

Introducción

toneladas anuales, con cosechas potenciales estimadas en 2,6 millones de toneladas para algas rojas y 16 millones para algas pardas (49).

Las paredes celulares de las células de algas permiten el paso de especies de bajo peso molecular como agua, iones, gases y otros nutrientes, pero son impermeables a moléculas más grandes o a macromoléculas. Estas paredes suelen estar compuestas principalmente de una red de fibras dispuestas en múltiples capas formadas generalmente por celulosa junto con otros materiales (50).

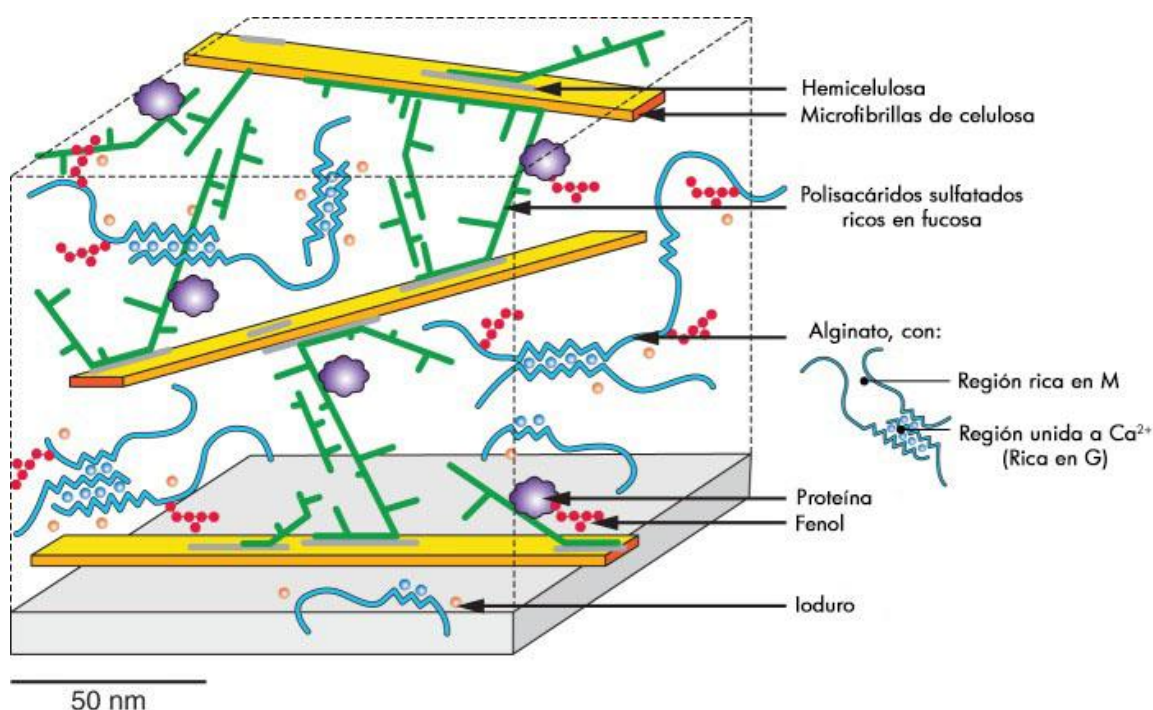


Figura 11. Modelo de pared celular para algas pardas del orden Fucales. Adaptado de “Chemical and enzymatic fractionation of cell walls from Fucales: insights into the structure of the extracellular matrix of brown algae” (51)

Las paredes celulares de las algas pardas contienen tres componentes: celulosa como soporte estructural; ácido algínico (polímero formado por ácido manurónico y gulurónico)

The figure displays four chemical structures of fucan polysaccharides, which are linear chains of fucose units linked by various glycosidic bonds. Each fucose unit is shown in its pyranose form with a methyl group at C5 and a sulfated hydroxyl group at C2 (OSO₃⁻). The structures are labeled as follows:

- Top left:** $\alpha\text{-L-Fucp-(1}\rightarrow\text{4)-}\alpha\text{-L-Fucp-(1}\rightarrow\text{3)-}\alpha\text{-L-Fucp-(1}\rightarrow\text{O}$. This structure shows a repeating unit with a (1→4) linkage and a terminal (1→3) linkage.
- Top middle:** A structure showing a (1→4) linkage and a (1→3) linkage, with a terminal unit having a (1→4) linkage.
- Top right:** A structure showing a (1→4) linkage and a (1→3) linkage, with a terminal unit having a (1→4) linkage.
- Bottom left:** *Fucus serratus* L. This structure shows a repeating unit with a (1→4) linkage and a terminal unit with a (1→3) linkage.
- Bottom middle:** *Ascophyllum nodosum* and *Fucus vesiculosus*. This structure shows a repeating unit with a (1→4) linkage and a terminal unit with a (1→3) linkage.
- Bottom right:** *Fucus evanescens* C.Ag. This structure shows a repeating unit with a (1→4) linkage and a terminal unit with a (1→3) linkage.

24

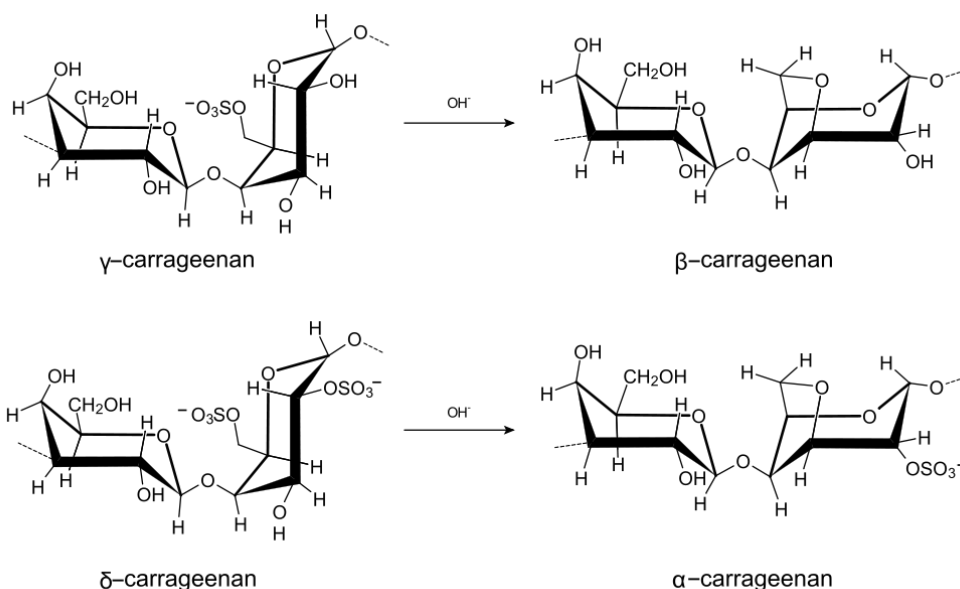


Figura 13. Estructuras de algunos tipos de carragenanos ⁸.

Las algas verdes tienen principalmente celulosa en su pared y un alto porcentaje de proteínas unidas a polisacáridos, pectina y mucílagos en la matriz extracelular. Estos compuestos contienen grupos funcionales como amino, carboxilo, e hidroxilo que juegan importantes roles en la sorción (52).

En la literatura pueden encontrarse publicaciones donde se han utilizado algas pardas para remover iones de Pb(II) , Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Ni(II) , Cr(III) y Au(III) ; algas verdes para remover iones de Pb(II) , Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) y Ni(II) y algas rojas para remover Pb(II) , Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Ni(II) , Cr(III) y Co(II) . Se mencionan también sorbentes que contienen alginato en su composición que se han utilizado para remover iones de Cu(II) , Pb(II) , Zn(II) , Ni(II) , Cr(III) , Sr(II) y Nd(III) (54).

⁸ Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Molecular_structure_of_different_carrageenan_types.svg

Introducción

En una revisión publicada en 2007, Brinza y colaboradores enumeran una serie de macroalgas utilizadas como sorbentes para iones metálicos pesados. Entre ellas se mencionan *Ascophyllum nodosum*, *Cladophora crispata*, *Cladophora fascicularis*, *Codium fragile*, *Colpomenia sinuosa*, *Corallina officinalis*, *Ecklonia* sp., *Fucus vesiculosus*, *Fucus ceranoides*, *Fucus serratus*, *Fucus spiralis*, *Gracilaria fischeri*, *Jania rubrens*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japónica*, *Laurencia obtuse*, *Padina pavonia*, *Palmaria palmata*, *Petalonia fascia*, *Pilayella littoralis*, *Porphyra columbina*, *Sargassum asperifolium*, *Sargassum hemiphyllum*, *Sargassum hystrix*, *Sargassum natans*, *Sargassum vulgaris*, *Sargassum kjellmanianum*, *Turbinaria conoides*, *Ulva fascia* y *Ulva reticulata* (55).

Pueden encontrarse también reportes de materiales diseñados a partir de algas marinas modificadas donde se realizaron encapsulamientos o modificaciones de la superficie. Entre las especies utilizadas se encuentran *Fucus vesiculosus*, *Scenedesmus quadricauda*, *Turbinaria conoides*, *Cystoseira indica*, *Sargassum filipendula* y *Caulerpa serrulata*. Estos materiales se han utilizado para remover iones de Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) y Cr(VI) entre otros (54).

En las últimas décadas, los estudios de biosorción se han concentrado en la remoción de metales pesados por algas pardas, pero en la actualidad se ha incrementado gradualmente el número de investigaciones con algas verdes, rojas y biopolímeros derivados de varios biomateriales.

1.5. Quitosano como biosorbente

La quitina o poli (β -(1 \rightarrow 4)-N-acetil-D-glucosamina) es un polisacárido natural de gran importancia identificado inicialmente en 1884. Este biopolímero es sintetizado por un número muy extenso de organismos y se halla entre los polímeros naturales más abundantes, luego de la celulosa (56). En su forma nativa, la quitina se presenta como microfibras cristalinas ordenadas que forman componentes estructurales en el

Introducción

exoesqueleto de artrópodos o en las paredes celulares de hongos y levaduras. Hoy en día las principales fuentes de este polímero son los caparazones de cangrejos y langostinos. En estos organismos, la quitina se encuentra como un componente que forma parte de una red compleja de proteínas sobre la cual se deposita carbonato de calcio para formar su esqueleto rígido (57).



Figura 14. Imagen del langostino *Pandalus borealis*, una fuente de abundante de quitina y quitosano⁹.

A escala industrial, la quitina es extraída por un tratamiento para remover el carbonato de calcio presente en el exoesqueleto, junto con un tratamiento para remover proteínas. La etapa de desproteinización se ha estudiado con una serie de agentes como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de calcio, sulfito de sodio, sulfito ácido de sodio, sulfito ácido de calcio, ortofosfato de sodio y sulfuro de sodio. De todos estos agentes, el hidróxido de sodio suele ser el más utilizado y se aplica en un rango de concentraciones entre 0,125 y 5,0 M en un amplio rango de temperaturas y duración de tratamiento. Uno de los efectos de este

⁹ Extraído de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pandborealispile.jpg>

Introducción

tratamiento es la desacetilación parcial de la quitina y la disminución del peso molecular del polímero por hidrólisis del mismo.

La etapa de desmineralización consiste en la remoción de minerales, principalmente carbonato de calcio. Este paso suele realizarse a través de un tratamiento ácido empleándose ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético u ácido fórmico (58,59). La desmineralización se consigue fácilmente debido a que el carbonato se descompone en dióxido de carbono y una sal soluble de calcio. La mayor parte de los demás minerales presentes en el caparazón suele reaccionar de manera similar, dando sales solubles que luego pueden separarse por filtración de la fase sólida de la quitina seguida de lavados con agua destilada.

Suele agregarse un paso de decoloración para remover pigmentos y obtener una quitina pura sin color. Todos estos tratamientos deben adaptarse según la fuente de quitina, debido a las diferencias en el material de partida, para primero producir una quitina de alta calidad que puede utilizarse luego para obtener quitosano a través de una desacetilación parcial en medio alcalino.

El quitosano es un copolímero de composición variable compuesto por relaciones variables de β -(1 \rightarrow 4)-N-acetil-D-glucosamina y β -(1 \rightarrow 4)-D-glucosamina. Cuando el grado de desacetilación, expresado en porcentaje, es mayor al 50%, el polímero es llamado quitosano y este es soluble en soluciones acuosas ácidas (60). Durante la desacetilación, los grupos acetilo son removidos pero también se lleva a cabo la reacción de despolimerización.

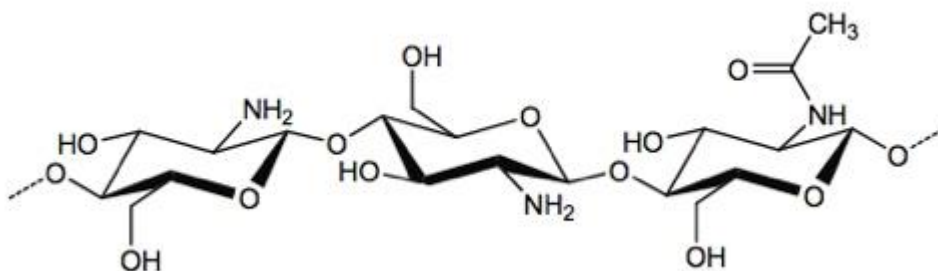


Figura 15. Estructura molecular del quitosano.

La conversión de quitina a quitosano puede realizarse por vías enzimáticas (61–65) o químicas (66,67). Estas últimas se utilizan de forma masiva para el quitosano con fines comerciales debido al bajo costo y fácil adecuación a la producción industrial (67).

La N-desacetilación química de la quitina puede realizarse de forma heterogénea (68) u homogénea (66). En el método heterogéneo, la quitina es tratada con una solución concentrada de hidróxido de sodio durante unas horas y el quitosano es obtenido como un residuo insoluble, con un grado de desacetilación entre un 85% a 99%. En el método homogéneo, la quitina es dispersada en hidróxido de sodio (30g hidróxido de sodio/ 45g de agua/ 3g quitina) a 25°C por 3 horas o más, seguido por la disolución en hielo triturado a 0°C. Este método produce un quitosano soluble con un grado de acetilación de 48% a 55% (65). El bajo costo, fácil acceso, carácter renovable del recurso utilizado como materia prima en su síntesis y su compatibilidad con el medioambiente le confieren al quitosano propiedades atractivas para ser utilizado como un sorbente de iones de metales pesados.

Tanto la quitina como el quitosano han sido usados para remover contaminantes a través de coagulación, precipitación, floculación, sorción, flotación, filtración, y filtración en membrana (69). La presencia de grupos amino y oxidrilo le permite al quitosano ser utilizado con un sorbente para la purificación de aguas residuales contaminados con metales pesados, radionucleídos y colorantes (70–74).

Existe una abundante literatura sobre el uso de sorbentes basados en quitosano para la remoción de metales pesados. Se encuentran publicaciones sobre múltiples metodologías o procedimientos que pueden realizarse para purificar el mismo, múltiples modificaciones distintas que se le pueden realizar al polímero, múltiples sorbentes compuestos en los que se utiliza este polímero, múltiples iones metálicos que pueden removerse con derivados de este compuesto, etc.(75–77). Entre ellos, Wu analizó la capacidad de sorción de Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) y Cr(VI) utilizando quitosano modificado y sin modificaciones (78), Gerente describió la remoción de metales pesados por quitosano utilizando varios modelos de isotermas de equilibrio y modelos cinéticos (70) y Muzarelli describió desde un enfoque interdisciplinar las interacciones del quitosano con metales pesados, entre ellos uranio y plomo (79).

1.6. Cáscara de naranja como sorbente

La cáscara de naranja es un material natural que constituye un desecho tras la extracción del jugo de naranja y tiene características deseables para la biosorción: baja solubilidad en agua, estabilidad química, fácil acceso al material en nuestra región, y compuestos con grupos funcionales que podrían participar interacción con iones metálicos (80).

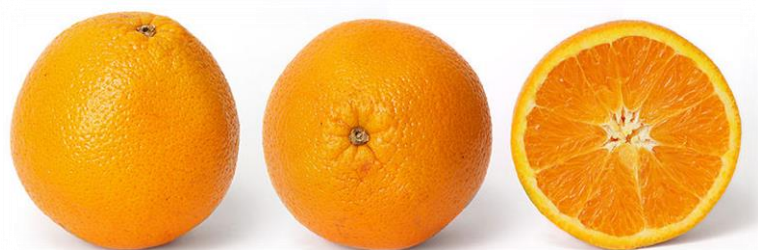


Figura 16. Vista de una naranja y su corte transversal¹⁰.

¹⁰ Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orange_and_cross_section.jpg

Introducción

La cáscara de naranja seca es rica en pectina, celulosa y hemicelulosa (81). Las pectinas son una familia de polisacáridos complejos que contienen residuos de ácido D-galacturónico unidos por enlace α 1 \rightarrow 4, parcialmente metil esterificados. Se han aislado y caracterizado tres polisacáridos pécticos (homogalacturonano, ramnogalacturonano-I y galacturonanos sustituidos)(82). La celulosa es un polisacárido que presenta una estructura química sencilla donde varios residuos de glucosa se unen formando un homopolímero a través de enlaces β 1 \rightarrow 4. El xilano es componente principal en las hemicelulosas en las paredes celulares en plantas. Es un heteroglucano compuesto por una cadena lineal de residuos de xilopiranosos unidos por enlaces β 1 \rightarrow 4, con varios sustituyentes unidos a la cadena principal por enlaces éster o glicosídico.

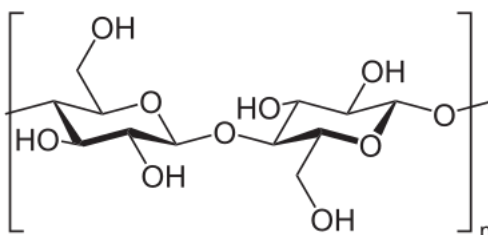


Figura 17. Estructura de la celulosa¹¹.

¹¹ Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose_Sessel.svg

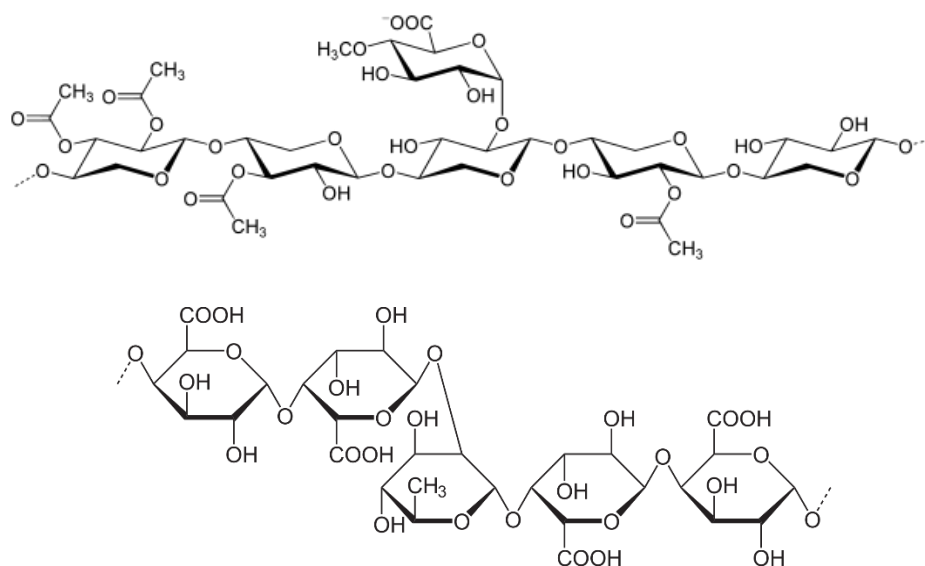


Figura 18. Ejemplos de estructuras de xilano (arriba) y pectina (abajo)¹².

La cáscara de naranja ha sido objeto de otros estudios que la emplearon como sorbente para la remoción de Cr(VI), As(III), Cu(II), Cd(II), así como una mezcla de Cd(II), Co(II), Ni(II), y Zn(II), entre otros metales (80,83–86).

De acuerdo a las estadísticas, Argentina se encuentra octava en el ranking mundial de producción de fruta cítrica fresca, con una producción anual de 3.281.320 toneladas de fruta en el año 2016. La producción de naranja para ese año fue de 1.032.446 tn. La mayor parte de la producción de cítricos se concentra en el noreste del país. La provincia de Entre Ríos lidera la producción de naranjas y mandarinas, con una participación que en 2014 se ubicó en 41,9% y 48,3% respectivamente. Junto con Corrientes explican el 74,7% de la producción de esas frutas. La naranja es el segundo cítrico más producido en Argentina, y

¹² Extraído de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Xylan_hardwood.svg y <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pektin3.svg>

Introducción

en los últimos diez años, la producción promedio anual de jugos concentrados de naranja fue de 75.300 tn(87,88).

La disposición final del residuo de cáscara de naranja se vuelve un problema para la mayoría de las industrias. Normalmente es secada y luego vendida como materia prima para extracción de pectinas, o como forraje para alimentación animal, aunque ninguno de esos destinos resulta muy rentable. Considerando que la cáscara de naranja es el principal subproducto de la industria de procesamiento de cítricos, y constituye un 50% del peso fresco de la fruta, esta región genera grandes cantidades de cáscara de naranja que podría ser utilizada como sorbente (89).

Teniendo en cuenta que el molibdeno es un elemento utilizado extensamente en la industria metalúrgica, que se halla presente en aguas subterráneas del país en concentraciones variables, y que en grandes dosis puede producir efectos perjudiciales a la salud en humanos y particularmente en rumiantes, se planteó utilizar el alga verde *Spongomorpha pacifica*, el polímero quitosano y la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) como sorbentes para remover iones de Mo(VI) en solución acuosa a través de un proceso de biosorción, tanto en lote como en columnas de lecho fijo.

OBJETIVOS

2. Objetivos

2.1. Objetivos generales:

- Buscar sorbentes provenientes de biomasa muerta de bajo costo con alta capacidad para eliminar iones contaminantes de Mo(VI).

2.2. Objetivos específicos:

- Estudiar el uso de alga verde, quitosano y cáscara de naranja como sorbentes para remover Mo(VI) de aguas.
- Realizar una caracterización de los materiales sorbentes a través de la determinación del pH en el punto de carga cero, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Determinar el grado de acetilación y peso molecular del polímero quitosano; y realizar un análisis termogravimétrico del mismo.
- Realizar estudios cinéticos en lote sobre el proceso de sorción y ajustar los datos experimentales obtenidos a ecuaciones de modelos cinéticos. Calcular los parámetros de activación del proceso de sorción y proponer un mecanismo para el proceso de sorción Mo(VI), para cada sorbente empleado.
- Construir isotermas de sorción a diferentes temperaturas, ajustar los datos experimentales con distintos modelos y calcular los parámetros termodinámicos del proceso de sorción.
- Estudiar el efecto de iones interferentes sobre la capacidad de remoción del sorbente.
- Realizar estudios de sorción continua en columnas de lecho fijo y ajustar los datos experimentales a los modelos de Thomas, Dosis-Respuesta modificado y profundidad de lecho y tiempo de servicio (BDST).
- Realizar estudios de desorción en columnas de lecho fijo.
- Realizar estudios de sorción continua en columnas de lecho fijo con uno de los sorbentes, utilizando una muestra de agua real.

MATERIALES Y MÉTODOS

3. Materiales y Métodos

3.1. Reactivos utilizados y preparación de soluciones

Molibdato de sodio, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Baker Chemical Co.)

1,2-Dihidroxibenceno (Catecol) (Sigma-Aldrich)

Hidróxido de sodio, NaOH (Cicarelli, Santa Fe, Argentina)

Solución buffer pH 4, pH 7 y pH 10 (Cicarelli, Santa Fe, Argentina)

Ácido sulfúrico, H_2SO_4 98% $\rho=1,8\text{g}/\text{cm}^3$ (Merck, Datmasted, Alemania)

Fosfato diácido de sodio, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Purest)

Selenito de sodio, Na_2SeO_3 (Sigma)

Arseniato de sodio, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Biopack)

Quitosano en polvo (Parafarm)

Ácido acético glacial (Cicarelli, Santa Fe, Argentina)

Nitrato de sodio, NaNO_3 (Cicarelli, Santa Fe, Argentina)

1,5-difenilcarbazida (Sigma–Aldrich, Chemie GmbH, Alemania)

Etanol comercial 96% V/V

Dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. (Mallinckrodt, Chemical Works, Estados Unidos), secado durante 1 hora a 110°C , enfriado en desecador a temperatura ambiente.

Cloruro de sodio, NaCl (Cicarelli, Santa Fe, Argentina)

Metabisulfito de sodio anhidro, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Cicarelli, Santa Fe, Argentina)

Con excepción de las soluciones de difenilcarbazida utilizada en la detección de Cr(VI) y la solución de quitosano utilizada en la preparación de esferas (descriptas en las siguientes secciones), todas las soluciones fueron preparadas por disolución del soluto en una cantidad suficiente de agua destilada.

La preparación de las esferas es detallada en la sección 3.9.1.1.

3.2. Instrumental

Como instrumental de uso habitual se empleó balanza analítica (Precisa XB120A); pHmetro y conductímetro (HANNA modelo 8519; Hanna instruments. U.S.A); centrífuga (Hettich EBA12); platinas con control de temperatura (MS4300 Boeco–Germany); estufa con control automático de temperatura; molinillo comercial (Molab) y una bomba peristáltica con cabezal de cuatro vías (Gilson modelo Minipuls 3, Villiers Le Bel, Francia).

Las determinaciones de molibdeno en solución, Mo(VI), se realizaron empleando espectrofotómetro JASCO V–550, doble haz, con celdas para espectroscopia de absorción UV–vis; termostatzadas mediante controlador electrónico de temperatura PSC–498 T (0,1º C).

La estructura de la superficie de los sorbentes (alga verde, esfera de quitosano y cáscara de naranja) antes y después de la sorción de molibdeno fue analizada por microscopía de barrido electrónico y la presencia de Mo sorbido en la superficie se confirmó por microanálisis EDS (SEM fei modelo QUANTA 200F, EDS EDAX con detector Si/Li). Los experimentos se hicieron en modo de bajo vacío (0,20-0,40 mbar de presión de cámara), distancia de trabajo (WD) 10mm-12mm. Las imágenes SEM y análisis EDS se realizaron en laboratorio de microscopía de CCT- Rosario.

El análisis cualitativo de los grupos funcionales involucrados en la sorción de iones de Mo(VI) se realizó por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT–IR) usando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One. Los sorbentes antes y después del tratamiento con Mo(VI) se pulverizaron con KBr o CsI (1,5 % P/P) y el análisis de las pastillas se realizó entre 4000 y 400 cm^{-1} .

3.3. Determinación de concentración de iones de Mo(VI) en experimentos de sorción

En medio básico el ion MoO_4^{2-} forma un complejo estable con el catecol (1,2-dihidroxibenceno), el cual absorbe a 400 nm, dando soluciones de color amarillo-rojizas. Es por ello que puede emplearse soluciones de catecol en medio básico como reactivo de color para la cuantificación espectrofotométrica de Mo(VI) en solución. Debido a que el catecol en medio alcalino puede oxidarse fácilmente por el oxígeno en el aire, es necesario el agregado de un agente reductor para prevenir dicha oxidación. Por este motivo, las soluciones de reactivo de color se prepararon de la siguiente manera: 3g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ se los disolvió en 100 mL de NaOH 0,4% P/V. Se llevó a un volumen de 200mL con agua destilada y posteriormente se agregaron 2g de catecol. Para evitar la reacción con el oxígeno es necesario respetar el orden de agregado de los reactivos (90).

Con esta solución, en los experimentos de sorción se determinó por espectrofotometría la concentración de Mo(VI) en solución como anión MoO_4^{2-} .

Para la medición de Mo(VI) se tomaron alícuotas de los experimentos, tanto en lote como en columna, y se agregaron a 2,5 mL de una solución de catecol 1% P/V y 2,5 mL NaOH 0,4% P/V. Luego de 10 min se midió el valor de absorbancia a 400 nm con un espectrofotómetro UV-VIS de doble haz (JASCO V-550) y se determinó la concentración remanente de Mo(VI).

Se realizó una curva de calibración midiendo la absorción a 400 nm para verificar la validez de la ley de Lambert-Beer en el rango de trabajo:

$$Abs = \epsilon bC$$

Ecuación 1

Materiales y métodos

Donde *Abs* es la absorbancia de la solución, ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$) es el coeficiente de absorción molar, *b* (cm) es la longitud del paso óptico y *C* es la concentración molar de la solución de Mo(VI).

[Mo(VI)] (M)		Abs	
3,36x10 ⁻⁵	0,173	0,1748	0,1682
6,72x10 ⁻⁵	0,342	0,3491	0,3595
1,01x10 ⁻⁴	0,5328	0,5485	0,5173
1,34x10 ⁻⁴	0,661	0,6428	0,6523
1,68x10 ⁻⁴	0,824	0,8515	0,8654
2,02x10 ⁻⁴	0,976	1,0271	0,9712
2,35x10 ⁻⁴	1,156	1,1626	1,1363

Tabla 4. Datos de la curva de calibración para cuantificar Mo(VI) en solución.

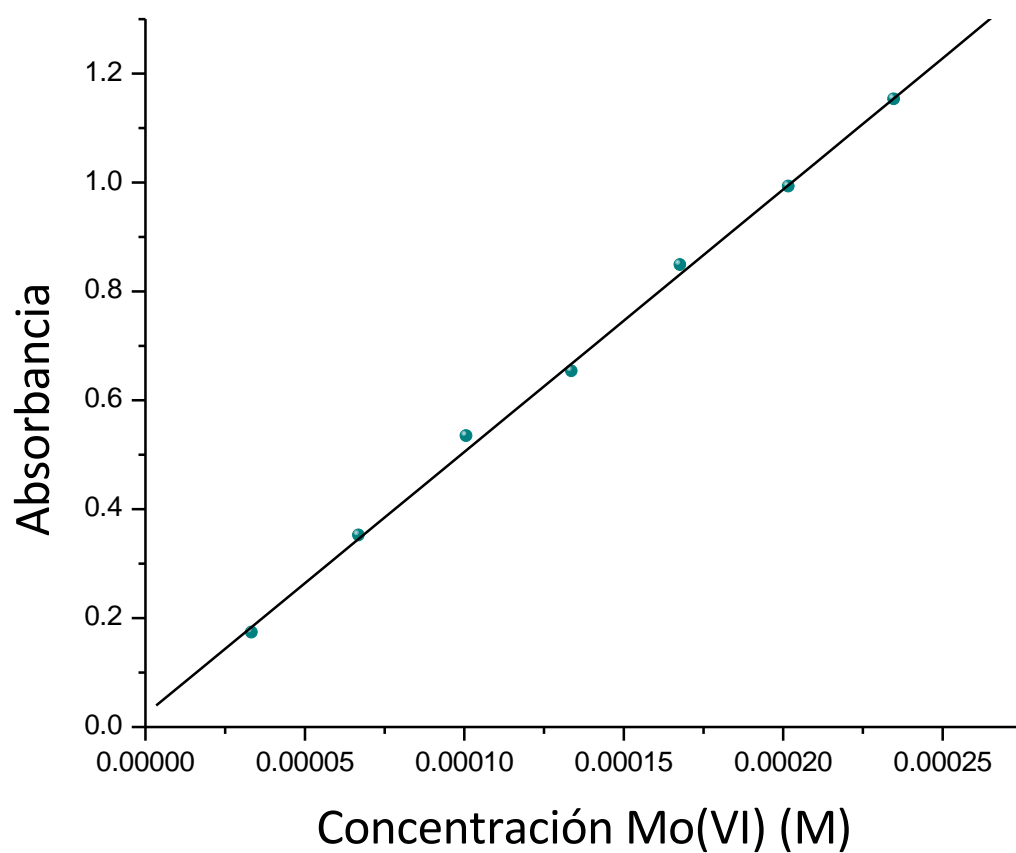


Figura 19. Curva de calibración para cuantificar Mo(VI) en solución.

A partir de los datos obtenidos se obtuvo un valor de ϵ de $4800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3.4. Modelos cinéticos

Existen tres pasos en el proceso de sorción. Inicialmente, el sorbato es transferido desde el seno de la solución hacia la superficie externa del sorbente, seguido luego por una difusión dentro del mismo hacia los sitios de unión y finalmente la sorción propiamente dicha. Algunos modelos proponen que el paso limitante del proceso es la sorción, mientras que otros suponen que es la difusión. Por lo tanto, el ajuste de los datos a modelos cinéticos puede contribuir a elucidar los mecanismos del proceso de sorción.

3.4.1. Ecuación de Pseudo primer orden

En 1898, Lagergren presentó una ecuación de primer orden para describir el proceso cinético de la sorción de ácido oxálico y malónico sobre carbón. Se considera que este es el primer modelo que describe la velocidad de este tipo de procesos en función de la capacidad de sorción (91).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde q_e y q_t (mg g^{-1}) son las capacidades de sorción en el equilibrio y en un tiempo t (min) respectivamente. k_{p1} (min^{-1}) es la constante de pseudo primer orden para el modelo cinético. Integrando la ecuación anterior con las condiciones de contorno $q_t=0$ a $t=0$ y $q_t=q_t$ a $t=t$ se llega a:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{p1}t})$$

Ecuación 3

3.4.2. Ecuación de Pseudo segundo orden

En 1984, Blanchard propuso una ecuación de segundo orden para la remoción de cationes metálicos divalentes en solución utilizando partículas de zeolita con grupos NH_4^+ unidos(92):

$$\frac{dn}{dt} = k(n_0 - n)^2$$

Ecuación 4

Donde n es el número de iones metálicos unidos o el número de cationes amonio liberados a cada instante, n_0 es la capacidad de intercambio y k la constante de velocidad.

Integrando se obtiene:

$$\frac{1}{n_0 - n} - \alpha = kt$$

Ecuación 5

Reordenando:

$$n = \frac{kt n_0 + \alpha n_0 - 1}{kt + \alpha}$$

Ecuación 6

Considerando las condiciones de contorno $n=0$ para $t=0$ se llega a que $\alpha=1/n_0$.

Reordenando:

$$n = \frac{n_0^2 kt}{1 + n_0 kt}$$

Ecuación 7

Suponiendo $q_t=n$, $q_e=n_0$ y $k_2=K$ se obtiene la forma no lineal de la ecuación de pseudo segundo orden:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde q_t (mg g^{-1}) y q_e (mg g^{-1}) son las cantidades de sorbato sorbido a un tiempo t (min) y en el equilibrio respectivamente y k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) es la constante de velocidad de la ecuación de pseudo segundo orden.

3.4.3. Modelo de difusión intraparticular de Weber Morris

En este modelo se asume que el paso limitante de la velocidad del proceso global de sorción es la difusión intraparticular. La forma linealizada de la ecuación del modelo es la siguiente(93):

$$q_t = k_d \sqrt{t} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde k_d ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$) es la constante cinética del modelo. Observando la ecuación, si la difusión intraparticular es el único paso limitante en la velocidad de la reacción, un gráfico de q_t versus $t^{0.5}$ debería presentarse como una única recta que atraviesa el origen. Sin embargo, en muchos casos es posible observar la aparición de múltiples secciones lineales con diferentes pendientes, reflejando que el proceso está controlado por un mecanismo de múltiples etapas(94).

3.5. Modelos de Isotermas

3.5.1. Cálculo de parámetros termodinámicos a partir de constantes de equilibrio

Los valores de los parámetros termodinámicos tales como el cambio de entalpía estándar (ΔH°), el cambio de entropía estándar (ΔS°) y el cambio de la energía libre de Gibbs estándar (ΔG°) son útiles para caracterizar el proceso de sorción. El ΔG° de la sorción está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde R es la constante universal de los gases cuyo valor es de $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T es la temperatura absoluta (K), y K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción.

La relación entre ΔG° , ΔH° y ΔS° se describe a través de:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Ecuación 11}$$

Reemplazando la Ecuación 10 en la Ecuación 11, se llega a:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Ecuación 12}$$

Alternativamente se puede arribar a una ecuación similar a partir de la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{Ecuación 13}$$

Integrando entre T_1 y T_2 y asumiendo que ΔH° y ΔS° varían ligeramente en el rango de temperaturas estudiado se llega a:

$$\ln \frac{K_{eq2}}{K_{eq1}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Ecuación 14}$$

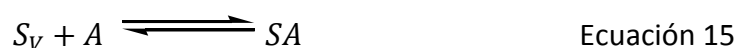
Donde K_{eq1} es el valor de la constante de equilibrio de la reacción a la temperatura absoluta T_1 y K_{eq2} es el valor de la constante de equilibrio a la temperatura absoluta T_2 . Con las Ecuaciones 13 y 14 es posible estimar los valores de los parámetros termodinámicos.

Comúnmente las unidades de ΔG° , R y T son J mol^{-1} , $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ y K respectivamente; por lo tanto, necesariamente K_{eq} debe ser adimensional. Para estimar correctamente los parámetros termodinámicos de la reacción es necesario determinar el valor de su constante de equilibrio. Estos parámetros pueden estimarse a partir de valores de K_{eq} obtenidos a partir de isothermas de sorción o coeficientes de partición. Debido a la variedad de isothermas que permiten describir el comportamiento del proceso de sorción, existe también una variedad de formas de calcular el valor de la constante de equilibrio. H.N Tran y colaboradores han descripto como puede calcularse el valor de esta constante a partir de parámetros de varios modelos de isothermas(94).

3.5.2. Cálculo de K_{eq} a partir de la constante de Langmuir

La ecuación de Langmuir fue derivada inicialmente a partir de un modelo cinético y luego a partir de un estudio termodinámico. La ecuación puede derivarse desde una perspectiva termodinámica de la siguiente forma:

La relación entre los sitios superficiales vacantes en la superficie de un sorbente (S_v ; mmol m^{-2}), especies de sorbato en solución (A , mmol) y especies de sorbato unidas a sitios superficiales (SA , mmol m^{-2}) puede describirse a través de la siguiente reacción:



De acuerdo al modelo de Langmuir, se asume que la reacción tiene un cambio de energía libre de Gibbs constante (ΔG° ; J mol^{-1}) para todos los sitios, por lo que la constante de equilibrio termodinámico (K_{eq} , adimensional) puede expresarse como:

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad \text{Ecuación 16}$$

Otro postulado del modelo de Langmuir es que cada sitio es capaz de unir como máximo sólo una molécula de sorbato (monocapa). De acuerdo a la condición de equilibrio, la constante de equilibrio puede expresarse como:

$$K_{eq} = \frac{SA}{S_V[A]} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde [A] es la concentración del sorbato A en solución en el equilibrio (mg L^{-1}), R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta (Grados Kelvin).

Si se define al total de sitios existentes (S_T) como:

$$S_T = SA + S_V \quad \text{Ecuación 18}$$

Operando se llega entonces a que:

$$S_T = \frac{SA}{K_C[A]} + SA \quad \text{Ecuación 19}$$

Y despejando:

$$SA = \frac{K_C[A]S_T}{1+K_C[A]} \quad \text{Ecuación 20}$$

Esta expresión suele resultar más útil expresada en términos de masa de sorbato unida por gramo de sorbente (q_e ; mg g^{-1}).

Multiplicando a ambos lados por el área superficial (S_{BET} ; $m^2 g^{-1}$) del sorbente y el peso molecular del sorbato (M_W ; $g mol^{-1}$) la ecuación se convierte en:

$$q_e = \frac{Q_{max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde q_e ($mg g^{-1}$) = $SA \times S_{BET} \times M_W$, C_e ($mg L^{-1}$) es la concentración de sorbato en solución en el equilibrio; Q_{max}^0 ($mg g^{-1}$) = $S_T \times S_{BET} \times M_W$, es la máxima capacidad de sorción en monocapa del sorbente cuando los sitios están saturados con sorbato. K_L es una constante no adimensional y sus unidades comúnmente son $L mmol^{-1}$ o $L mg^{-1}$. Por lo tanto no es adecuado utilizarla directamente en el cálculo de parámetros termodinámicos. Se han propuesto múltiples formas de convertir esta constante a K_{eq} según en qué unidades está expresada.

Cuando el estudio de sorción es llevado a cabo en soluciones acuosas y K_L tiene unidades $L mmol^{-1}$, K_{eq} puede conseguirse al multiplicar por 55,5 y luego por 1000. Este método fue propuesto por Milonjic (2007)(95), y luego desarrollado por Zhou y Zhou (2014)(96) y Tran et al. (2016)(85). Los valores de los parámetros ΔG° , ΔH° y ΔS° pueden calcularse utilizando:

Materiales y métodos

$$K_{eq} = 55,5 \times 1000 \times K_L \quad \text{Ecuación 22}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(55,5 \times 1000 \times K_L) \quad \text{Ecuación 23}$$

$$\ln(55,5 \times 1000 \times K_L) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde el factor 55,5 es el número de moles de agua pura por litro (1000 g L⁻¹ dividido por 18 g mol⁻¹) y el término 55,5 x 1000 x K_L es adimensional.

Cuando K_L está expresada en L mg⁻¹ puede convertirse a un parámetro adimensional al multiplicarse por 10⁶ (95,97).

$$K_{eq} = 10^6 K_L \quad \text{Ecuación 25}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(10^6 K_L) \quad \text{Ecuación 26}$$

$$\ln(10^6 K_L) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Ecuación 27}$$

Donde el factor 10⁶ es la densidad de la solución (asumiendo que la densidad del agua es 1,0 g ml⁻¹) y el término 10⁶ x K_L es adimensional.

Alternativamente K_{eq} puede obtenerse a partir de K_L al multiplicar por el peso molecular del sorbato (M_W ; g mol⁻¹), por 1000 y luego por 55,5.

$$K_{eq} = M_W \times 55,5 \times 1000 \times K_L \quad \text{Ecuación 28}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(M_W \times 55,5 \times 1000 \times K_L) \quad \text{Ecuación 29}$$

$$\ln(M_W \times 55,5 \times 1000 \times K_L) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde el factor 55,5 es el número de moles de agua pura por litro y el término $M_W \times 55,5 \times 1000 \times K_L$ es adimensional.

3.5.3. Constante de equilibrio derivada a partir de la constante de Freundlich (K_F)

La ecuación de Freundlich es una de las primeras ecuaciones empíricas utilizadas para describir fenómenos de sorción sobre superficies heterogéneas. A diferencia de la ecuación de Langmuir, no presenta una región lineal a bajas concentraciones de equilibrio del sorbato ni una región de saturación a altas concentraciones. La ecuación del modelo es la siguiente (98):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 31}$$

Materiales y métodos

Donde q_e (mg g^{-1}) es la cantidad de sorbato removido en el equilibrio, C_e (mg L^{-1}) es la concentración de sorbato en el equilibrio, K_F ($\text{mg g}^{-1}/(\text{mg L}^{-1})^n$) es la constante de Freundlich y n (adimensional) es el parámetro de intensidad de Freundlich, que indica la magnitud de la fuerza motriz de la sorción o la heterogeneidad de la superficie (94).

La ecuación de Freundlich es consistente con la termodinámica de una sorción heterogénea(99), y la constante K_F puede transformarse a una constante con un valor adimensional utilizando la siguiente ecuación(85,100):

$$K_{eq} = \frac{K_F \rho}{1000} \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad \text{Ecuación 32}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{K_F \rho}{1000} \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \right) \quad \text{Ecuación 33}$$

$$\ln \left(\frac{K_F \rho}{1000} \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Ecuación 34}$$

Donde ρ es la densidad del agua pura (asumida como $\approx 1,0 \text{ g mL}^{-1}$).

Las unidades de K_F dependen de las unidades utilizadas para la concentración de la fase líquida (C) y la concentración en la fase sólida (q). Las unidades más frecuentemente utilizadas para sorción en soluciones acuosas son mg L^{-1} , mmol L^{-1} para concentraciones y para q se utilizan mg g^{-1} o mmol g^{-1} .

A continuación se describen dos modelos adicionales frecuentemente utilizados para describir los datos experimentales de un proceso de sorción: el modelo de Dubinin-Radushkevich y el modelo de Sips.

3.5.4. Ecuación de Dubinin-Radushkevich

La ecuación de Dubinin-Radushkevich surge al estudiar el efecto de la estructura porosa de un material sorbente. La ecuación se expresa de la siguiente forma(101):

$$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} \varepsilon^2} \quad \text{Ecuación 35}$$

Donde:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Ecuación 36}$$

Y se define además:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad \text{Ecuación 37}$$

Donde q_{DR} (mg g^{-1}) es la capacidad de sorción, K_{DR} (o β) ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) es una constante relacionada a la energía de sorción, ε es Potencial de Polanyi, E (kJ mol^{-1}) es la energía media de sorción, R es la constante de los gases, T es la temperatura en Kelvin y q_e es la capacidad de sorción en el equilibrio (mg g^{-1}) para cada valor de concentración de sorbato

en el equilibrio C_e (mg L^{-1}). Este modelo de isoterma suele utilizarse ya que los valores de E pueden proveer información sobre el proceso de sorción, permitiendo distinguir si se trata de un proceso físico o químico.

3.4.5. Isotherma de Sips:

Al estudiar la distribución de energías de sorción en los sitios de la superficie de un catalizador, Sips propuso una ecuación de isoterma empírica que suele expresarse como (102):

$$q_e = \frac{q_{max} K_s C_e^{\beta_s}}{1 + K_s C_e^{\beta_s}} \quad \text{Ecuación 38}$$

Donde K_s es la constante de Sips (L g^{-1}) ^{β_s} , β_s es el exponente de la isoterma de Sips y q_{max} (mg g^{-1}) es la máxima capacidad de sorción. Cuando la constante $\beta_s=1$, la ecuación se reduce a la ecuación de Langmuir. A valores muy altos de β_s , la ecuación se reduce a la ecuación de Freundlich. A pesar de tener un origen empírico, Liu y Liu describen dos aproximaciones posibles para arribar a la ecuación de Sips (103); la primera es una aproximación desde el equilibrio planteada por Hammes (104) y la segunda es una aproximación termodinámica planteada por Liu (105).

3.6. Modelos para los estudios de sorción en columna

El comportamiento de una columna puede describirse a través de un gráfico donde se observa su perfil de elución, también llamado curva de ruptura. En estos gráficos se observa como varía la concentración del metal a la salida de la columna o la concentración normalizada (C/C_0) en función del tiempo de operación. Este comportamiento depende de la altura de la columna, de su densidad de empaque, del flujo o caudal en el que se trabaja y de la concentración del metal entre otros.

Además, la cantidad de Mo(VI) sorbido a distintos tiempos, expresado como miligramos de molibdato por gramo de sorbente, se puede calcular a través de la Ecuación 39:

$$q = \frac{C_0 Q}{1000 m} \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad \text{Ecuación 39}$$

Donde q es la masa del metal sorbido ($\text{mg MoO}_4^{2-} \text{ g biomasa}^{-1}$), C_0 es la concentración de la solución de entrada (mg L^{-1}), C_t es la concentración de la solución de salida a un tiempo t (mg L^{-1}), m es la cantidad de biomasa en la columna (g) y Q es el flujo volumétrico (mL min^{-1}).

Existen múltiples modelos matemáticos que permiten describir el comportamiento de las columnas de lecho fijo. En este trabajo de tesis se han utilizado los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado para ajustar los datos experimentales obtenidos.

3.6.1. Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es frecuentemente utilizado para estimar la capacidad de sorción de un sorbente y para predecir curvas de quiebre.

El modelo supone que:

- La dispersión radial y axial en la columna son despreciables
- La sorción sigue una cinética de pseudo-segundo orden y responde a la isoterma de Langmuir
- El volumen muerto de la columna no varía
- El proceso de sorción se realiza en condición de presión y temperatura constantes
- Las propiedades de la fase sólida y la fase líquida permanecen constantes

La expresión matemática que describe el comportamiento de acuerdo al modelo de Thomas es la siguiente:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{(q_{Th}m - C_0vt)k_{Th}}{v}\right)}} \quad \text{Ecuación 40}$$

Donde k_{Th} ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) es la constante de velocidad de Thomas, q_{Th} (mg g^{-1}) es la capacidad de sorción teórica donde ocurre la saturación, v (mL min^{-1}) es la velocidad de flujo del efluente, m (g) es la masa del sorbente, C_0 (mg L^{-1}) es la concentración de entrada de ion molibdato (MoO_4^{2-}), C_t es la concentración de salida de ion molibdato (MoO_4^{2-}) a un tiempo t . El valor C_t/C_0 es la relación entre las concentraciones de salida y entrada al tiempo t . El coeficiente cinético k_{Th} y la capacidad de sorción de la columna q_{Th} puede determinarse a partir de un gráfico C_t/C_0 vs t para un dado valor de velocidad de flujo.

3.6.2. Modelo Dosis-Respuesta modificado

Este modelo fue inicialmente desarrollado para estudios en farmacología y recientemente se ha utilizado para describir la sorción de metales. La expresión matemática que describe el comportamiento de acuerdo al modelo de Dosis-Respuesta modificado es la siguiente(10):

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q t}{b}\right)^a} \quad \text{Ecuación 41}$$

Donde C_0 (mg L⁻¹) es la concentración de entrada de ion molibdato (MoO₄²⁻), C_t (mg L⁻¹) es la concentración de salida de ion molibdato (MoO₄²⁻) a un tiempo t . El valor C_t/C_0 es la relación entre las concentraciones de salida y entrada al tiempo t (min), Q es el caudal (L min⁻¹), y a (adimensional) y b (L) son parámetros empíricos del modelo.

Sin embargo, algunos autores proponen que el término b puede descomponerse en (106):

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q t}{q_{DR} m}\right)^a} \quad \text{Ecuación 42}$$

Donde q_{DR} es la capacidad de sorción (mg MoO₄²⁻ g⁻¹ sorbente) y m (g) es la masa del sorbente; de manera que a quedaría como el único un parámetro sin un significado fisicoquímico.

3.6.3. Modelo de “Profundidad de Lecho y Tiempo de servicio” (Bed Depth Service Time o BDST)

Este modelo es utilizado extensamente y fue desarrollado por Hutchins como una modificación de la ecuación de Bohart-Adams. Este modelo se utiliza para predecir cuanto tiempo es capaz el sorbente de remover sorbato de la solución hasta agotarse.

La ecuación refleja la relación lineal entre la altura de lecho y el tiempo de servicio:

$$t = \frac{N_0}{C_0 v} Z - \frac{1}{k_{BDST} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad \text{Ecuación 43}$$

Donde N_0 es la capacidad de sorción (mg L^{-1}), v es la velocidad del efluente (cm min^{-1}) determinado a partir del cálculo de la velocidad de flujo a través del área de la sección del lecho, C_t es la concentración de salida al tiempo t (mg L^{-1}) y k_{BDST} es la constante cinética ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Los valores de k_{BDST} y N_0 pueden calcularse a partir de la ordenada al origen y la pendiente respectivamente de la gráfica de t como función de Z para un valor dado de C_t/C_0 .

Al evaluar la ecuación en el valor de $C_t/C_0 = 50\%$ ($C_0/C_t = 2$) el término logarítmico se hace cero de forma que:

$$t = \frac{N_0}{C_0 v} Z \quad \text{Ecuación 44}$$

Materiales y métodos

Una de las ventajas que ofrece el modelo es que un buen ajuste al mismo permite predecir el comportamiento de columnas con alturas de lecho mayores a las ensayadas, resultando útil como un primer paso para realizar el escalado del proceso.

El modelo además permite calcular la altura de lecho crítica Z_0 , que es la mínima altura que debe tener el lecho para que la concentración de salida del efluente a $t=0$ no exceda un valor determinado de C_b . Esta puede calcularse asignando un valor de $t=0$ y $C_t=C_b$, de forma que:

$$Z_0 = \frac{v}{k_{BDST}N_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad \text{Ecuación 45}$$

3.7. Estrategias de diseño experimental

Un experimento puede definirse como una serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las causas de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida. En cualquier experimento, los resultados y conclusiones que pueden sacarse dependen en gran medida de la manera en que se recogieron los datos.

Muchas veces, los experimentos incluyen varios factores de estudios y, habitualmente, uno de los objetivos del experimentador es determinar la influencia que tienen estos factores sobre la respuesta de salida del sistema.

Al enfoque general para planear y llevar a cabo un experimento se le llama “estrategia de experimentación”. Una estrategia utilizada muy común es el llamado **enfoque de un factor a la vez**. Este consiste en seleccionar un punto de partida, o “línea base” de los niveles, para cada factor y luego variar sucesivamente cada factor dentro de un rango, manteniendo constantes los factores restantes en el nivel base. La desventaja principal de la estrategia de un factor a la vez es que no puede tomar en consideración cualquier posible interacción entre los factores. Se dice que existe una interacción cuando el efecto que produce uno de los factores sobre la respuesta depende de los niveles de algún otro factor. Las interacciones entre factores son frecuentes y, en caso de existir, la estrategia de un factor a la vez casi siempre producirá resultados deficientes.

Por lo antes mencionado, el enfoque correcto para trabajar con varios factores es conducir un experimento **factorial**. Se trata de una estrategia experimental en la que los factores se hacen variar en *conjunto*, en lugar de uno a la vez.

Una de las aplicaciones típicas del diseño experimental consiste en la caracterización de un proceso. A estos experimentos suele llamárselos **experimento tamiz, de barrido o de exploración exhaustiva**. La información obtenida de estos experimentos permite identificar

los factores críticos que afectan el resultado de un proceso. Para este tipo de experimentos suelen utilizarse diseños factoriales (107).

Otro de los objetivos puede ser la **optimización de un proceso**. En estos casos, el objetivo es desarrollar un modelo empírico que permita estimar de forma más precisa las condiciones óptimas de un proceso. Uno de los enfoques más utilizados para esta tarea es de la **metodología de superficies de respuesta** y uno de los diseños experimentales más utilizados a tal fin es el llamado **diseño central compuesto**(107).

En los diseños factoriales, en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. Por ejemplo, si el factor *A* tiene *a* niveles y el factor *B* tiene *b* niveles, cada réplica contiene todas las *ab* combinaciones de los tratamientos. Un tipo particular de diseños factoriales que suele utilizarse en los experimentos de barrido es el diseño de **Plackett-Burman**. Una de las ventajas que presenta este diseño es que reduce el número de experimentos a realizarse(107).

La metodología de superficies de respuesta es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y el análisis de problemas en los que una respuesta de interés recibe la influencia de diversas variables y donde el objetivo es optimizar esta respuesta. Si la respuesta esperada es una función de dos factores, la misma puede representarse como una función de dos variables. A esta superficie se le llama **superficie de respuesta**. Generalmente, la relación entre la respuesta y las variables independientes se desconoce, por lo que uno de los primeros pasos en la metodología de superficie de respuesta consiste en encontrar una aproximación adecuada de la verdadera relación. Usualmente, se utilizan polinomios de orden inferior en alguna región de las variables independientes. Si la respuesta es modelada de forma adecuada por una función lineal de las variables independientes, entonces la función de aproximación es el modelo de primer orden. Si en el sistema se observa curvatura, entonces debe usarse un polinomio de orden superior, por ejemplo, el modelo de segundo orden.

Materiales y métodos

El diseño central compuesto o DCC es una clase de diseño utilizado para ajustar modelos de segundo orden. Este modelo consta de un modelo factorial 2^k con n_F corridas, $2k$ corridas axiales o estrella y n_c corridas centrales.(107)

3.8. Materiales y métodos. Sorbente: Alga verde *S.pacifica*

3.8.1. Acondicionamiento del material

El alga *Spongomorpha pacifica* fue recolectada en Puerto Madryn, Río Negro, Argentina. Fue lavada con agua destilada para remover sales y arena que pudiera estar presente en la superficie y que podría interferir en las experiencias. El material luego se secó en estufa a 40°C por 24 horas, se molió y tamizó hasta obtener partículas con un diámetro entre 0,5 y 1,2 mm. Este material se guardó en ambiente seco y a temperatura ambiente.

3.8.1.1. *S. pacifica* dispersa en agar para estudios de sorción continua

El material se agregó en un vaso de precipitado a 10,0 mL de una solución de agar (20,0 g L⁻¹) previamente calentada. La suspensión se mezcló y se transfirió a una placa de Petri. Luego de solidificada la suspensión, la matriz obtenida se cortó en cuadrados de 0,5 cm x 0,5 cm y se guardó en refrigeración en agua mili-Q.

3.8.2. Caracterización del material

3.8.2.1. Determinación del pH en el punto de carga cero

Para determinar el valor de pH en el punto de carga cero (pHpcc) se pesaron 0,10 g de sorbente y se pusieron en contacto con soluciones a distintos valores de pH (1,6 a 7) y fuerza iónica ajustada 0,10 M (NaNO₃). Las suspensiones se agitaron durante 24 horas a 250 rpm. El cambio de pH (ΔpH) se calculó como la diferencia entre el pH inicial y el de equilibrio. El pHpcc se identificó como el pH inicial cuyo valor de $\Delta\text{pH} = 0$.

3.8.2.2. Caracterización superficial

La estructura de la superficie del alga antes y después de la sorción se analizó por microscopía electrónica de barrido y la presencia de Mo sorbido en la superficie se confirmó por microanálisis EDS (SEM Fei modelo QUANTA 200F, EDS EDAX con detector Si/Li). Los experimentos se hicieron en modo de bajo vacío (0,20-0,40 mbar de presión de cámara), distancia de trabajo (WD) 10mm-12mm. Las imágenes SEM y análisis EDS se realizaron en el laboratorio de microscopía de CCT-Rosario. La preparación de la muestra se realizó poniendo en contacto una masa de alga con una solución de Mo(VI) a pH 2,0. Luego, se lavó el material varias veces con agua destilada y se secó con bomba de vacío hasta pesada constante. Se procedió de igual modo con una masa sometida al mismo tratamiento, pero usando una solución de pH 2,0 sin Mo(VI).

Se obtuvieron espectros de infrarrojos (Espectrómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum One) para estudiar los grupos funcionales presentes en el sorbente antes y después de ser expuestos a Mo(VI). Para esto se pusieron en contacto una masa de alga con una solución de Mo(VI) a pH 2,0. Luego, se secó con bomba de vacío y se procedió a la preparación de la muestra empleando la técnica de dilución en KBr 1,5% P/P. El barrido se realizó entre 450 y 4000 cm^{-1} . Se procedió de igual modo con una muestra de alga sometida al mismo tratamiento, pero usando solución de pH 2,0 sin Mo(VI) y se compararon los espectros obtenidos.

3.8.3. Diseño experimental

3.8.3.1. Screening o cribado

Se realizó un “screening” o cribado aplicando un diseño Plackett Burman con el objetivo de identificar posibles variables que afecten la respuesta. Los factores considerados fueron pH de la solución, masa del sorbente (m) y tiempo de contacto (t).

Variables	Símbolo	Rango	Niveles
		-1	+1
Dosis de sorbente (g L⁻¹)	m	2	20
Tiempo de contacto (Min)	t	5	120
pH	pH	1	6

Tabla 5. Factores y niveles del diseño Plackett Burman.

Ensayo	pH	m _{alga} (g)	t (min)
1	6,00	0,20	5,00
2	1,00	0,20	5,00
3	1,00	0,02	120,00
4	6,00	0,02	120,00
5	1,00	0,02	5,00
6	6,00	0,02	5,00
7	1,00	0,20	120,00
8	6,00	0,02	120,00
9	1,00	0,02	5,00
10	6,00	0,20	5,00
11	1,00	0,20	120,00
12	6,00	0,20	120,00

Tabla 6. Condiciones experimentales del diseño. [MoO₄²⁻]₀: 3,36 mM; volumen de lote: 10,0 ml, T=20°C.

3.8.3.2. Optimización

Se realizó un diseño central compuesto con el objetivo de hallar las condiciones óptimas que permitan la máxima remoción. Los factores considerados fueron pH de la solución y masa del sorbente (m).

pH	Masa de sorbente (g)
5,00	0,12
0,76	0,12
5,00	0,01
2,00	0,04
9,24	0,12
5,00	0,12
8,00	0,20
8,00	0,04
2,00	0,20
5,00	0,23
5,00	0,12

Tabla 7. Condiciones experimentales del Diseño Central Compuesto.

$[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 3,36 \text{ mM}$; volumen del lote= 10,0 mL; T = 20 °C

3.8.4. Estudios de sorción en lote

3.8.4.1. Estudios cinéticos

El sorbente se suspendió en soluciones conteniendo Mo(VI) en concentración 5 mM. La dosis de sorbente fue de 2,0 g L⁻¹. La suspensión se mantuvo en agitación a temperatura controlada. El pH de la solución se ajustó a 2,0 mediante agregados de ácido sulfúrico 1,0 M. Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo en un vaso de precipitado con agitación magnética a tres temperaturas (20, 40 y 60°C).

A intervalos de tiempo se tomaron muestras de las soluciones y se determinó la concentración de Mo(VI) en los sobrenadantes espectrofotométricamente a 400 nm luego de formar el complejo con catecol en medio básico (90).

La remoción del metal a distintos tiempos de contacto (q_t) de la solución con el sorbente se calculó utilizando la expresión:

$$q_t = \frac{(C_0 \cdot V_0 - C_t \cdot V_t)}{m} \quad \text{Ecuación 46}$$

Donde C_0 y C_t son las concentraciones de Mo(VI) en solución (mg L⁻¹) a tiempo 0 y t respectivamente, V_0 y V_t los volúmenes de solución (L) a tiempos 0 y t respectivamente y m es la masa de sorbente utilizada (g).

3.8.4.2. Estudios termodinámicos

Los experimentos para la construcción de isothermas se llevaron a cabo a tres temperaturas diferentes (20, 40 y 60°C) variando la concentración inicial de Mo(VI) en un rango de 1 mM a 7 mM. La dosis de sorbente fue de 2,0 g L⁻¹ y el pH de trabajo fue de 2,0. Luego de llegado el equilibrio (determinado previamente en los experimentos cinéticos) se tomó una muestra del sobrenadante y determinó la concentración de Mo(VI) espectrofotométricamente.

La remoción del metal en el equilibrio (q_e) se calculó con la expresión:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{Ecuación 47}$$

Donde C_0 y C_e son las concentraciones de Mo(VI) en solución (mg L⁻¹) a tiempo 0 y en el equilibrio respectivamente, V es el volumen de solución (L) y m es la masa de sorbente utilizada (g).

3.8.4.3. Estudios de iones interferentes en la sorción

Se realizaron estudios para analizar el efecto de la presencia de otros iones en la sorción siguiendo un protocolo de trabajo similar al de la construcción de isothermas, donde el agregado de Mo(VI) se realizó a una solución conteniendo una concentración de ion interferente 1 mM. El ion estudiado fue fosfato, la temperatura de trabajo de 20°C y el tiempo de contacto de 7 horas. La concentración del Mo(VI) remanente se determinó espectrofotométricamente. Posteriormente se comparó la remoción obtenida en estas condiciones respecto a las condiciones libres de ion interferente.

3.8.5. Estudio de sorción continua en columna

La sorción de Mo(VI) se estudió en una columna empacada de 1,4 cm de diámetro interno. En los extremos de la columna se agregaron tapones para evitar la pérdida de sorbente. La columna se llenó y luego compactó por gravedad con el alga fijada en el agar. El extremo superior de la columna se conectó a una bomba peristáltica (Gilson) a través de una manguera de silicona con un flujo constante de 0,6 mL min⁻¹. Se bombearon soluciones de concentración 80 mg L⁻¹ de MoO₄²⁻ (anión molibdato) a un pH de 2,0 y a temperatura ambiente. Se recolectaron muestras a intervalos de tiempo para evaluar la concentración residual del metal y determinar la cantidad retenida por el sorbente. Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado (108,109). Se ensayaron tres alturas (3, 4,2 y 6 cm) para estudiar el escalado aumentando la altura de lecho y evaluar el ajuste del modelo BDST.

3.8.5.1. Estudios de desorción

Para realizar los estudios, inicialmente se bombeó una solución de concentración 80 mg MoO₄²⁻ L⁻¹ a un flujo de 0,6 ml min⁻¹ hasta igualar las concentraciones de entrada y salida de la columna. Posteriormente se lavó con ácido sulfúrico a pH 2,0 para remover iones molibdato presentes que no estuviesen unidos al sorbente. Luego se ensayó la desorción bombeando una solución de NaOH 4% P/V a un flujo de 1,1 ml/min. Se tomaron muestras a diferentes tiempos y se graficó la concentración de Mo(VI) en función del volumen eluido.

3.9. Materiales y métodos. Sorbente: Quitosano

3.9.1. Acondicionamiento del material

El quitosano obtenido se presentó como un polvo de color blanco ligeramente amarillento. Basado en experiencias previas y trabajos publicados se ha observado que las cinéticas de remoción de metales pesados con este polímero suelen ser muy rápidas y presentan dificultades a la hora de realizar mediciones cinéticas si se lo utiliza como un material particulado fino (polvo)(110). Por este motivo se planteó la estrategia de preparar esferas de quitosano formadas por coagulación mediante el goteo de una solución del polímero sobre hidróxido de sodio.

3.9.1.1. Preparación de esferas de quitosano

Se preparó una solución de quitosano de concentración 4% P/P. Para ello, se pesó una cantidad del polímero en una balanza analítica y se disolvió en un volumen de ácido acético 4% P/V en un vaso de precipitados dentro de un baño a aproximadamente 50°C. La solución resultante se sonicó hasta disolución total. Luego se cargó una jeringa con la solución del polímero y se goteó lentamente sobre una solución de hidróxido de sodio 2,5 M en agitación. Las esferas se dejaron madurar durante 24 h en la solución de hidróxido de sodio. Finalmente fueron lavadas con agua destilada hasta pH neutro y almacenadas en agua destilada a 8°C hasta su uso.

El tamaño promedio de las esferas obtenidas fue de 3 mm de diámetro(111).

3.9.2. Caracterización del material

3.9.2.1. Determinación del pH en el punto de carga cero

Para determinar el valor de pH en el punto de carga cero (pHpzc) se pesaron 0,10 g de quitosano y se pusieron en contacto con soluciones a distintos valores de pH (5,2 a 8) y fuerza iónica ajustada 0,10 M (NaNO_3). Las suspensiones se agitaron durante 24 horas a 250 rpm. El cambio de pH (ΔpH) se calculó como la diferencia entre el pH inicial y el de equilibrio. El pHpzc se identificó como el pH inicial cuyo valor de $\Delta\text{pH} = 0$.

3.9.2.2. Determinación del peso molecular del polímero quitosano por medidas de viscosidad

Se prepararon soluciones de quitosano de concentración 1 g L^{-1} a 5 g L^{-1} . Para ello el polímero se pesó en un vaso de precipitado, se disolvió en una solución de ácido acético 0,2M y cloruro de sodio 0,1 M, se transvasó a un matraz y se llevó a volumen final utilizando como solvente esta última solución(112).

Las mediciones de viscosidad se realizaron utilizando un viscosímetro cannon-fenske serie 25 modelo 120201 marca IVA. El viscosímetro se sujetó a un soporte universal y se sumergió en un baño a 25°C .

Se midió el tiempo de escurrimiento entre los aforos tanto para el solvente (t_0) utilizado como para cada solución de quitosano (t).

De acuerdo a las ecuaciones:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} \approx [\eta] + k_H[\eta]^2 C \quad \text{Ecuación 48}$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} \approx [\eta] + k_K[\eta]^2 C \quad \text{Ecuación 49}$$

Donde C es la concentración de la solución en g mL⁻¹, k_K es la constante de Kramer, k_H es la constante de Huggins y [η] es la viscosidad intrínseca; es posible estimar por regresión lineal el valor de [η] repitiendo el experimento a varias concentraciones de quitosano donde a dilución infinita se obtiene que la ordenada al origen coincide numéricamente con el valor del parámetro (113,114).

El valor de [η] se utilizó luego para realizar el cálculo del peso molecular del polímero.

3.9.2.3. Caracterización superficial

La estructura de la superficie de las esferas de quitosano antes y después de la sorción se analizó por microscopía electrónica de barrido y la presencia de Mo sorbido en la superficie se confirmó por microanálisis EDS (SEM Fei modelo QUANTA 200F, EDS EDAX con detector Si/Li). Los experimentos se hicieron en modo de bajo vacío (0,20-0,40 mbar de presión de cámara), distancia de trabajo (WD) 10mm-12mm. Las imágenes SEM y análisis EDS se realizaron en laboratorio de microscopía de CCT- Rosario. La preparación de la muestra se realizó poniendo en contacto una masa de esferas de quitosano con una solución de Mo(VI) a pH 2,7. Luego de retiradas las esferas, se lavaron varias veces con agua destilada y se

Materiales y métodos. Quitosano.

secaron con bomba de vacío hasta pesada constante. Se procedió de igual modo con una muestra de esferas sometida al mismo tratamiento, pero usando solución de pH 2,7 sin Mo(VI).

Se obtuvieron espectros de infrarrojos (Espectrómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum One) para identificar los grupos funcionales presentes en los distintos tipos de biomasa antes y después de ser expuestos a Mo(VI). La preparación de la muestra se realizó poniendo en contacto una masa de esferas de quitosano con una solución de Mo(VI) a pH 2,7. Luego de retiradas las esferas, se lavaron varias veces con agua destilada y se secaron con bomba de vacío hasta pesada constante. Luego se procedió a la preparación de la muestra empleando la técnica de dilución en Csl 1,5% P/P. El barrido se realizó entre 200 y 4000 cm⁻¹. Se procedió de igual modo con una muestra de esferas sometida al mismo tratamiento, pero usando solución de pH 2,7 sin Mo(VI).

3.9.2.4. Grado de acetilación

El grado de acetilación del polímero se determinó inicialmente a partir de espectros de infrarrojo según el método descripto por Beil et al.(115)

Según la metodología propuesta, pueden utilizarse los valores de derivada primera de la intensidad de la banda amida III a 1327 cm⁻¹ (MB2) y la banda de deformación CH del grupo N-acetilo a 1383 cm⁻¹ (MB1) como una medida del contenido de grupos N-acetilo en la muestra respecto al valor de la derivada. La banda a 1163 cm⁻¹ (RB) se utilizó como una banda de referencia ya que es independiente del grado de acetilación.

$$\left(\frac{MB1+MB2}{RB}\right) = 0,0156 DA + 0,487\% \quad \text{Ecuación 50}$$

Materiales y métodos. Quitosano.

Adicionalmente se determinó el grado de acetilación por una metodología basada en espectros de ^1H RMN descripto por Abdou et al. (116)

Para la medición del espectro de ^1H RMN, se introdujeron 5,0 mg de quitosano en un tubo de RMN de 5 mm y se secó en vacío a 50°C por 3 horas. Luego se agregaron 0,5 mL de solución 2,0% DCl/D₂O y se incubó el tubo a 70°C hasta la disolución del polímero.

El espectro se recogió en un equipo Bruker Avance 300 MHz Digital, NS=64, SW= 12,98, O1P= 5,5, Temperatura= 70°C . Se ha reportado en literatura (117) que la señal a 5,0 ppm del espectro puede asignarse al protón del C1 en las unidades de glucosamina en el quitosano y las señales entre 3,5 y 4,5 ppm pueden asignarse a los protones C2 a C6 de las unidades de glucosamina y N-acetilglucosamina. Los autores también indican que el protón del C1 de la unidad N-acetilglucosamina aparece alrededor de los 5,2 ppm.

Para la determinación del grado de desacetilación se utilizó el método de Hirai:

$$DDA\% = \left(1 - \frac{\frac{1}{3}ICH_3}{\frac{1}{6}IH_{2-6}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 51}$$

Donde ICH_3 es la intensidad integral de la banda de resonancia debido al residuo CH_3 de la N-acetilglucosamina y $I_{H_2-H_6}$ es la suma de las intensidades integrales de los protones H_2-H_6 .

3.9.2.5. Análisis termogravimétrico

La medición se realizó en un equipo termogravimétrico DTG-60H Shimadzu. N/P 346-68700-93, atmósfera: aire, velocidad de flujo: 50 mL min^{-1} , rango de temperatura $30-650^\circ\text{C}$, velocidad de cambio de temperatura: 10°C/min , masa de esferas de quitosano: 20,676 mg, masa de esferas cargadas con molibdato: 21,410 mg.

3.9.3. Estudios de sorción en lote

3.9.3.1. Estudios cinéticos

El sorbente se agregó a soluciones conteniendo Mo(VI) 2,0 mM. La dosis de sorbente fue de 5,4 g L⁻¹. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura controlada. El pH de la solución se ajustó a 2,7 mediante agregados de ácido sulfúrico 1,0 M. Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo en un vaso de precipitado con agitación magnética a tres temperaturas (20, 30 y 40°C).

A distintos intervalos de tiempo se tomaron muestras de las soluciones y se determinó la concentración de Mo(VI) en los sobrenadantes espectrofotométricamente a 400 nm luego de formar el complejo con catecol en medio básico(90).

La remoción del metal a distintos tiempos de contacto (q_t) de la solución con el sorbente se calculó utilizando la Ecuación 46.

3.9.3.2. Estudios termodinámicos

Los experimentos para la construcción de isothermas se llevaron a cabo a tres temperaturas diferentes (20, 30 y 40°C) variando la concentración inicial en un rango de 320 a 2360 mg MoO₄²⁻ L⁻¹. La dosis de sorbente fue de 5,4 g L⁻¹ y el pH de trabajo fue de 2,7. Luego de llegado el equilibrio (determinado previamente en los experimentos cinéticos) se tomó una muestra del sobrenadante y determinó la concentración de Mo(VI) espectrofotométricamente.

La remoción del metal en el equilibrio (q_e) se calculó con la Ecuación 47.

3.9.3.3. Estudios de iones interferentes en la sorción

Se realizaron estudios para analizar el efecto de la presencia de otros iones en la sorción siguiendo un protocolo de trabajo similar al de la construcción de isothermas, donde previo al agregado de Mo(VI) se adicionó una cierta cantidad de ion competidor hasta alcanzar una concentración de 1 mM. Los iones ensayados fueron PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} y SeO_3^{2-} , la temperatura de trabajo fue de 20°C y el tiempo de contacto fue de 60 minutos. La concentración del Mo(VI) remanente se determinó espectrofotométricamente. Posteriormente se comparó la remoción obtenida en estas condiciones respecto a las condiciones libres de ion competidor.

3.9.4. Estudio de sorción continua en columna

La sorción de Mo(VI) se estudió en una columna empacada de 1,4 cm de diámetro interno. En los extremos de la columna se agregaron tapones de algodón para evitar la pérdida de biomasa. La columna se cargó utilizando una suspensión de quitosano en polvo cuyo pH fue previamente ajustado a 2,7 con ácido sulfúrico. La columna se llenó y compactó por gravedad. El extremo superior de la columna se conectó a una bomba peristáltica (Gilson) a través de una manguera de silicona con un flujo constante de 9 mL min^{-1} . Se bombearon soluciones de concentración 200 mg L^{-1} de ion molibdato a un pH de 2,7 y a temperatura ambiente. Se recolectaron muestras de 2,0 mL en intervalos de tiempo para evaluar la concentración residual del metal y determinar la cantidad retenida por el sorbente. Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado (108,109). Se ensayaron tres alturas (0,9, 2,5 y 4,1 cm) para estudiar el escalado aumentando la altura de lecho y evaluar el ajuste del modelo BDST.

3.9.4.1. Estudios de sorción continua en columna – Muestra de agua real

Se analizó también una muestra de agua subterránea obtenida de una localidad de Buenos Aires. Se realizó una caracterización de sus parámetros fisicoquímicos y contenidos de metales. Se observó que la muestra de agua analizada contenía Cr(VI). Al no detectarse molibdeno presente en la muestra, se le agregó entonces molibdato de sodio hasta alcanzar una concentración de 80 mg L^{-1} de ion molibdato y se le ajustó el pH a 2,7 mediante agregados de ácido sulfúrico. De esta forma se simuló así un agua contaminada con molibdeno con una matriz real que podría tratarse con una columna de lecho fijo de quitosano. La columna se operó hasta alcanzar el tiempo de quiebre (t_b), definido como el tiempo hasta que se consiguió una concentración de salida de 5 mg L^{-1} de ion molibdato. El flujo de trabajo fue de 9 mL min^{-1} y la altura de lecho 0,9 cm.

Posteriormente, la columna se lavó con una solución de ácido sulfúrico a pH 2,7 para eliminar solutos que no se hayan unido a la columna. Se realizó luego una desorción con hidróxido de sodio 0,1 M. Se bombeó dicha solución a un flujo de 2 mL min^{-1} durante 2 horas. En estas condiciones se observó una desorción del 100% del ion molibdato sorbido. Se repitió entonces otro ciclo de sorción, utilizando la solución a la que se le agregó molibdato de sodio. Posteriormente la columna se lavó con ácido sulfúrico a pH 2,7 y se realizó otro ciclo de desorción nuevamente utilizando el mismo flujo que en la desorción anterior. Tanto en los ciclos de sorción, como en los ciclos de desorción, se tomaron muestras de efluente a distintos tiempos y se determinó el contenido de Mo y de Cr espectrofotométricamente.

3.9.4.2. Determinación de Cr(VI) en solución

La concentración de Cr(VI) en solución se determinó espectrofotométricamente a 540 nm con el reactivo de color difenilcarbazida. El Cr(VI) en medio ácido reacciona con la difenilcarbazida oxidándola a difenilcarbazona y reduciéndose a Cr^{3+} . Este último forma un complejo coloreado con la difenilcarbazona con un máximo de absorción a 540 nm. La solución de difenilcarbazida 1% se preparó pesando 10 mg de la droga y llevando a 1 mL de volumen final con etanol comercial. Para la determinación se tomó 10 μL de esta solución, se agregaron 5 mL de ácido sulfúrico 0,1N y finalmente la muestra a cuantificar.

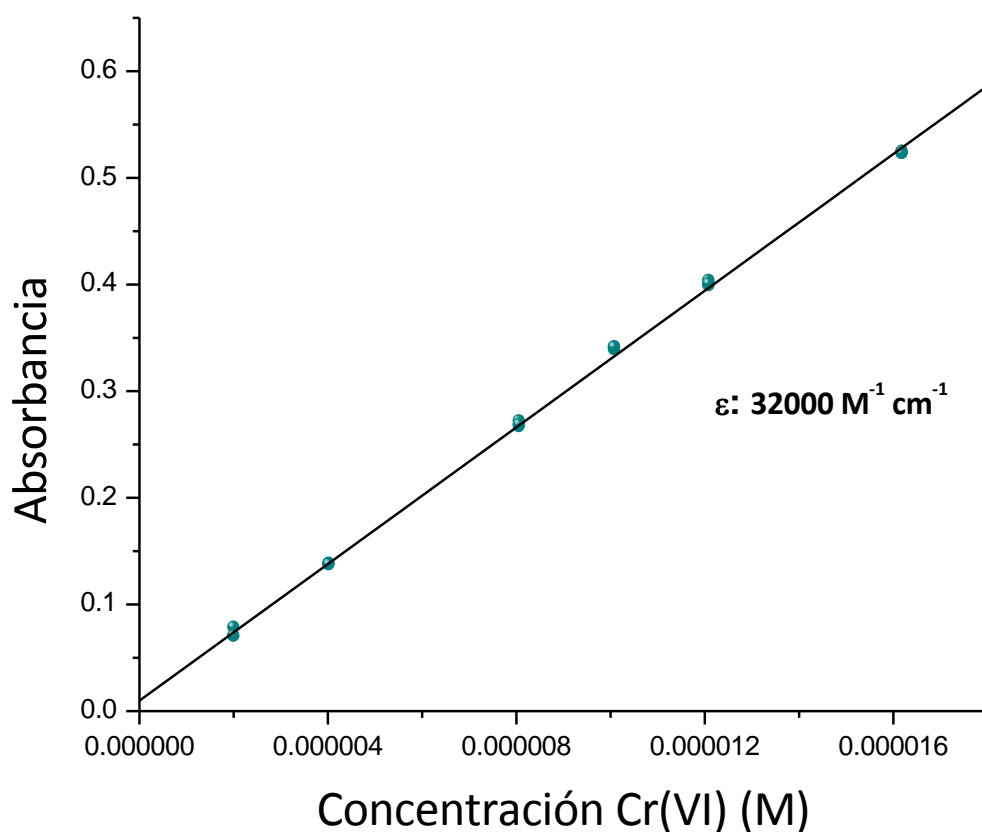


Figura 20. Curva de calibración para cuantificar Cr(VI) en solución.

3.10. Materiales y métodos. Sorbente: Cáscara de naranja

3.10.1. Acondicionamiento del material

Las cáscaras fueron primero lavadas con abundante agua destilada y luego secadas en estufa a 40°C por 24 horas. Posteriormente el material se molió y tamizó en partículas con un diámetro entre 0,5 y 1,2 mm. Este material se guardó en ambiente seco y a temperatura ambiente.

3.10.2. Caracterización del material

3.10.2.1. Determinación del pH en el punto de carga cero

Para determinar el valor de pH en el punto de carga cero (pHpzc) se pesaron 0,10 g de biomasa y se pusieron en contacto con soluciones a distintos valores de pH (1 a 5,9) y fuerza iónica ajustada 0,10 M (NaNO₃). Las suspensiones se agitaron por 24 horas a 250 rpm. El cambio de pH (Δ pH) se calculó como la diferencia entre el pH inicial y el de equilibrio. El pHpzc se identificó como el pH inicial cuyo valor de Δ pH = 0.

3.10.2.2. Caracterización superficial

La estructura de la superficie del sorbente antes y después de la sorción se analizó por microscopía electrónica de barrido y la presencia de Mo sorbido en la superficie se confirmó por microanálisis EDS (SEM Fei modelo QUANTA 200F, EDS EDAX con detector Si/Li). Los experimentos se hicieron en modo de bajo vacío (0,20-0,40 mbar de presión de cámara), distancia de trabajo (WD) 10mm-12mm. Las imágenes SEM y análisis EDS se realizaron en el laboratorio de microscopía de CCT-Rosario. La preparación de la muestra se realizó

Materiales y métodos. Cáscara de naranja.

poniendo en contacto una masa de cáscara de naranja con 20 mL de una solución de Mo(VI) a pH 1,5, durante 2 horas. Se centrifugó 5 min a 5000 rpm para separar la biomasa del sobrenadante, se lavó varias veces con agua destilada y se secó con bomba de vacío. Se procedió de igual modo con una masa sometida al mismo tratamiento, pero usando una solución de pH 1,5 sin Mo(VI).

Se obtuvieron espectros de infrarrojos (Espectrómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum One) para estudiar los grupos funcionales presentes en el sorbente antes y después de ser expuestos a Mo(VI). Para esto se pusieron en contacto 0,06 g de cáscara de naranja con 20 mL de una solución de Mo(VI) a pH 1,5 durante 2 horas. Se centrifugó 5 min a 5000 rpm para separar la biomasa del sobrenadante, se lavó varias veces con agua destilada y se secó con bomba de vacío. Luego se procedió a la preparación de la muestra empleando la técnica de dilución KBr 1,5% P/P. El barrido se realizó entre 400 y 4000 cm^{-1} . Se procedió de igual modo con una muestra de cáscara de naranja sometida al mismo tratamiento, pero usando solución de pH 1,5 sin Mo(VI) y se compararon los espectros.

3.10.3. Diseño experimental

3.10.3.1. Screening o cribado

Se realizó un “screening” o cribado con un diseño Plackett Burman con el objetivo de identificar posibles variables que afecten la respuesta. Los factores considerados fueron pH de la solución, masa del sorbente (m), tiempo de contacto (t) y temperatura (T).

Variables	Símbolo	Rango	Niveles
		-1	+1
Masa (g)	m	0,02	0,2
Tiempo de contacto (Minutos)	t	5	60
pH	pH	1	6
Temperatura	T	20	40

Tabla 8. Factores y niveles del diseño Plackett Burman.

Ensayo	pH	masa (g)	t (min)	Temperatura (°C)
1	6	0,02	60	40
2	1	0,20	60	40
3	1	0,20	5	20
4	1	0,02	5	20
5	1	0,20	60	20
6	6	0,02	60	20
7	6	0,20	5	40
8	1	0,02	60	40
9	6	0,02	5	20
10	6	0,20	5	40
11	1	0,02	5	40
12	6	0,20	60	20

Tabla 9. Condiciones experimentales del diseño. $[\text{MoO}_4^{2-}]_0$: 1,5mM; volumen de lote: 10,0 mL, T=20°C.

3.10.3.2. Optimización

Se realizó un diseño central compuesto con el objetivo de hallar las condiciones óptimas que permitan la máxima remoción. Los factores considerados fueron pH de la solución y masa del sorbente (m).

pH	Masa de sorbente (g)
3,25	0,20
3,25	0,20
5,00	0,10
3,25	0,34
3,25	0,06
5,72	0,20
0,78	0,20
1,50	0,10
5,00	0,30
1,50	0,30
3,25	0,20

Tabla 10. Condiciones experimentales del Diseño Central Compuesto.

$[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 1,5 \text{ mM}$; volumen del lote= 10,0 mL; T = 20 °C

3.10.4. Estudios de sorción en lote

3.10.4.1. Estudios cinéticos

La biomasa se suspendió en soluciones conteniendo Mo(VI) 0,15 mM. La dosis de sorbente fue de 3 g L⁻¹. La suspensión se mantuvo en agitación a temperatura controlada. El pH de la solución se ajustó al 1,5 mediante agregados de ácido sulfúrico 1,0 M. Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo en un vaso de precipitado con agitación magnética a tres temperaturas (20, 40 y 50°C).

Luego de un cierto tiempo se tomaron muestras de las soluciones y se determinó la concentración de Mo(VI) en los sobrenadantes espectrofotométricamente a 400 nm luego de formar el complejo con catecol en medio básico (90).

La remoción del metal a distintos tiempos de contacto (q_t) de la solución con el sorbente se calculó utilizando la Ecuación 46.

3.10.4.2. Estudios termodinámicos

Los experimentos para la construcción de isotermas se llevaron a cabo a tres temperaturas diferentes (20, 40 y 50°C) variando la concentración inicial de Mo(VI) 0,3 mM a 7 mM . La dosis de sorbente fue de 3,0 g L⁻¹ y el pH de trabajo fue de 1,5. Luego de llegado el equilibrio (determinado previamente en los experimentos cinéticos) se tomó una muestra del sobrenadante y determinó la concentración de Mo(VI) espectrofotométricamente. La remoción del metal en el equilibrio (q_e) se calculó con la Ecuación 47.

3.10.4.3. Estudios de iones interferentes en la sorción

Se realizaron estudios para analizar el efecto de la presencia de otros iones en la sorción siguiendo un protocolo de trabajo similar al de la construcción de isotermas, donde el agregado de Mo(VI) se realizó a una solución conteniendo una concentración de ion interferente 1 mM. El ion estudiado fue PO_4^{3-} , la temperatura de trabajo fue de 20°C y el tiempo de contacto fue de 120 minutos. La concentración del Mo(VI) remanente se determinó espectrofotométricamente. Posteriormente se comparó la remoción obtenida en estas condiciones respecto a las condiciones libres de ion competidor.

3.10.5. Estudio de sorción continua en columna

La sorción de Mo(VI) se estudió en una columna de 1,4 cm de diámetro interno. En los extremos de la columna se agregaron tapones para evitar la pérdida de sorbente. La columna se cargó utilizando una suspensión del sorbente cuyo pH fue previamente ajustado a 1,5 con ácido sulfúrico. El extremo superior de la columna se conectó a una bomba peristáltica (Gilson) a través de una manguera de silicona con un flujo constante de 0,5 mL min^{-1} . Se bombearon soluciones de concentración 55 mg L^{-1} de ion molibdato a un pH de 1,5 y a temperatura ambiente. Se recolectaron muestras a intervalos de tiempo para evaluar la concentración residual del metal y determinar la cantidad retenida por el sorbente. Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado (108,109). Se ensayaron tres alturas (3,5, 4,5 y 6 cm) para estudiar el escalado aumentando la altura de lecho y evaluar el ajuste del modelo BDST.

3.10.5.1. Estudios de desorción en columna

Para realizar los estudios, inicialmente se bombeó una solución de concentración $55 \text{ mg MoO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ a pH 1,5 y un flujo de $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ por 2 horas a través de una columna de 3,5 cm. Posteriormente se lavó con ácido sulfúrico a pH 1,5 para remover iones molibdato presentes que no estuviesen unidos al sorbente. Luego se ensayó la desorción bombeando una solución de NaOH 4% P/V a un flujo de 1 ml/min . Se tomaron muestras a diferentes tiempos para graficar la concentración de Mo(VI) en función del volumen eluído.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados. Sorbente: Alga verde *S. pacifica*

4.1.1. Caracterización del material

4.1.1.1. Determinación del valor de pH en el punto de carga cero:

El valor de pH_{pcc} observado fue de 5,5 indicando que a valores de pH < 5,5 la superficie del material se halla cargada positivamente por lo que a pH bajos es capaz de atraer especies cargadas negativamente de Mo(VI).

pH _i	ΔpH
1,63	0,13
2,06	0,28
2,51	0,87
3,05	1,71
3,53	1,62
4,02	1,42
4,54	0,95
4,97	0,58
5,25	0,31
5,58	-0,09
5,94	-0,39
6,52	-1,03
7,02	-1,15

Tabla 11. Determinación del pH en el punto de carga cero.

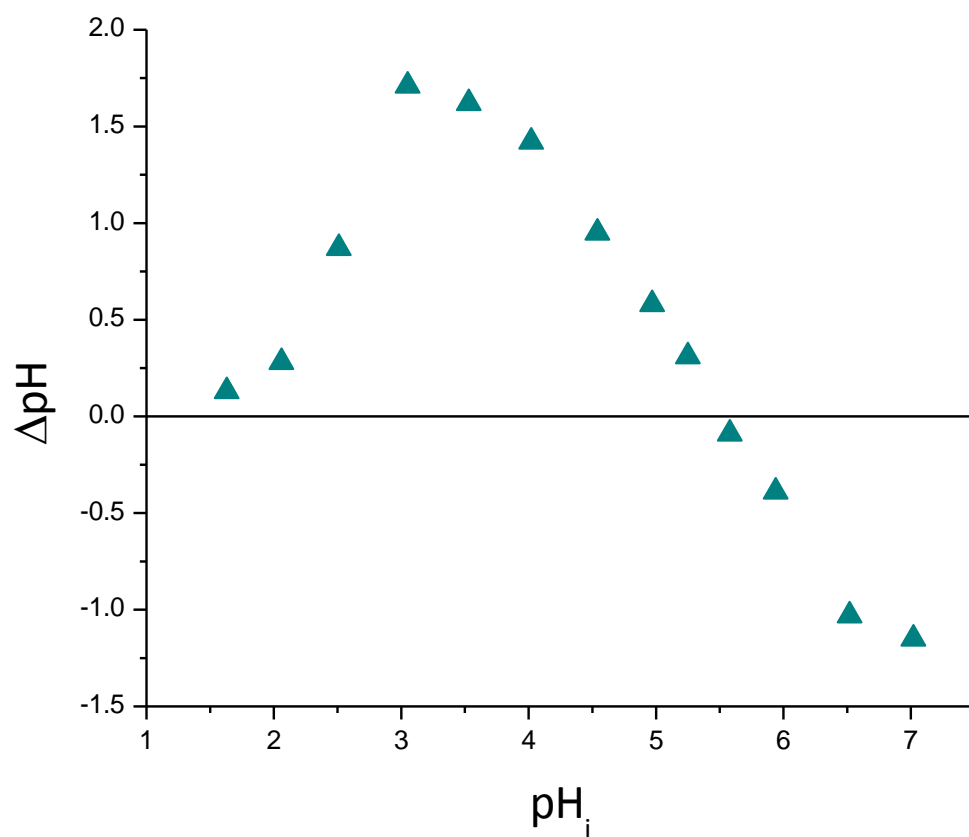


Figura 21. Determinación del pH de punto de carga cero.

4.1.1.2. Caracterización superficial

Se utilizaron imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) para el análisis superficial del alga. Las imágenes se obtuvieron aplicando un voltaje de 5-10 kV con diferentes niveles de magnificación. La Figura 22A muestra el área superficial amorfa del sorbente, que presentó estructuras con forma de pliegues. Luego de la sorción de Mo(VI), la superficie mostró un aparente aplanamiento y pérdida de relieve (Figura 22C). Estos resultados coinciden con el trabajo de Murphy y col.(118), quienes observaron cambios superficiales en la morfología de la biomasa luego del tratamiento con Cr(III) y Cr(VI). Estos cambios podrían explicarse debido a la unión de Mo(VI) a los biopolímeros de la superficie, provocando una relajación en las estructuras de la biomasa que conduciría al achatamiento en la superficie del alga. El alga contiene celulosa en su pared celular interna mientras que la externa consiste en una matriz amorfa compuesta principalmente por pectinas y mucílagos(118). Los cambios en la morfología superficial luego de la sorción de Mo(VI) podrían indicar un reordenamiento en las cadenas poliméricas superficiales (Figura 22D). Se realizó un análisis EDS del alga con un voltaje de 30kV que reveló una señal característica de Mo a 17,3 keV, demostrando que hay Mo presente en la superficie del alga.

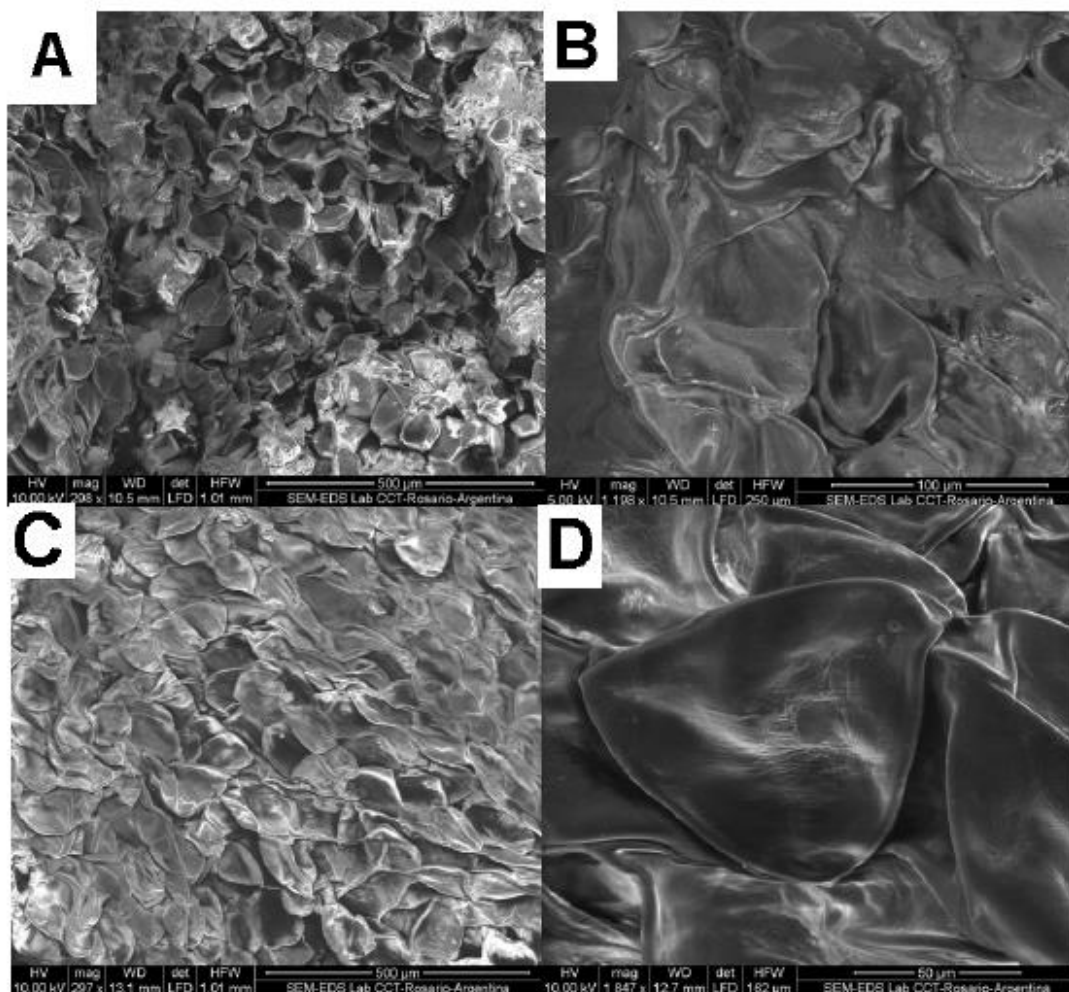


Figura 22. Imágenes SEM de *Spongomorpha pacifica*. Antes de la sorción de Mo: **A=** HV 10,0KV y magnificación 298x; **B=** HV 5,0 KV y magnificación 1198x. Luego de la sorción de Mo: **C=**HV 10,0 KV y magnificación 297x; **D=** HV 10,0 KV y magnificación 1847x.

Resultados. Alga verde

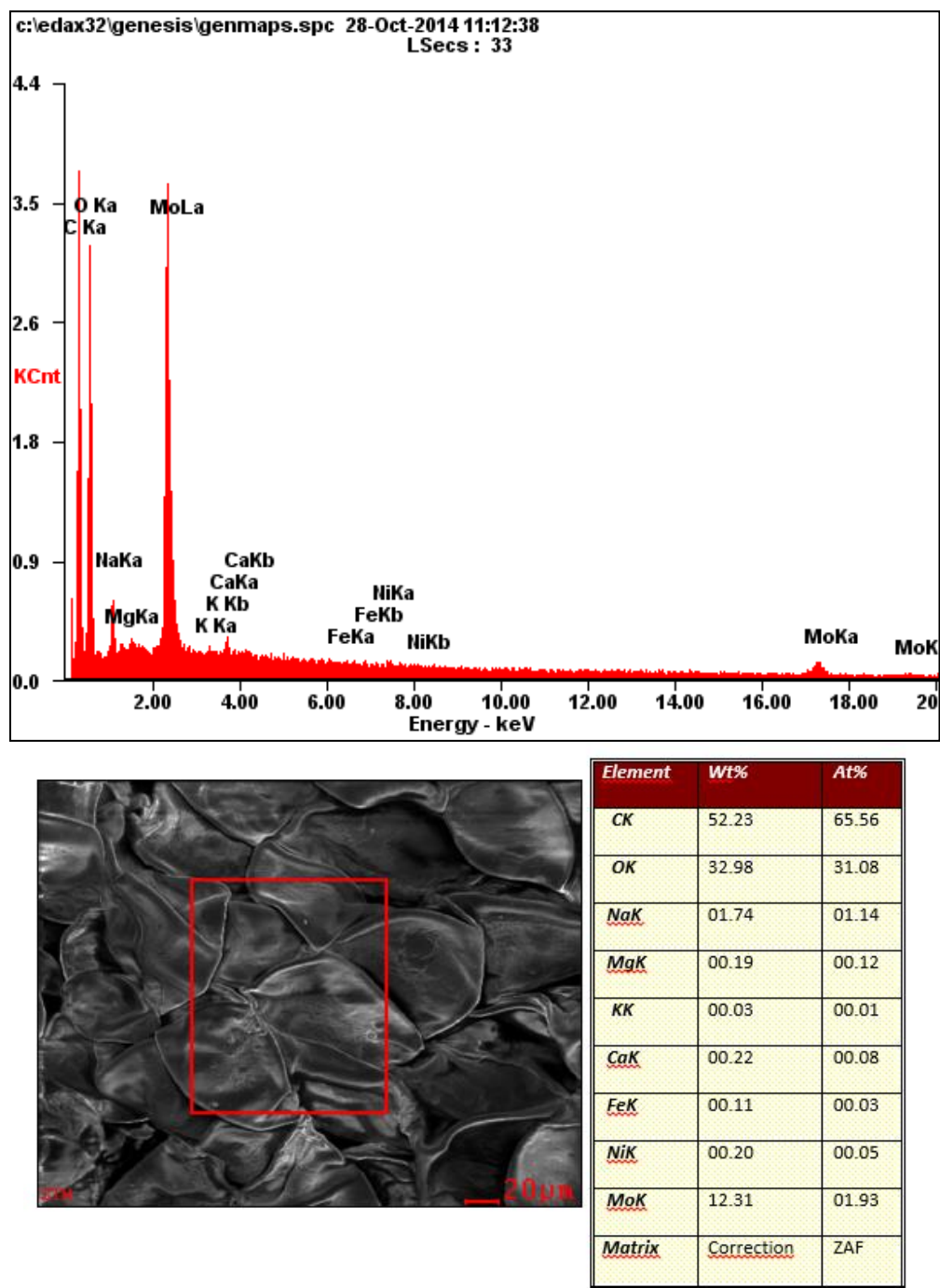


Figura 23. Análisis EDS de *Spongomorpha pacifica* luego de la sorción de Mo(VI)

4.1.1.3. Análisis FTIR

Para identificar los posibles grupos funcionales responsables de la remoción de iones molibdato se realizaron espectros FTIR del sorbente antes y después de la remoción. Los espectros del sorbente se midieron en el rango de 450 a 4000 cm^{-1} . El espectro muestra numerosas bandas de absorción, indicando la naturaleza compleja del material en estudio.

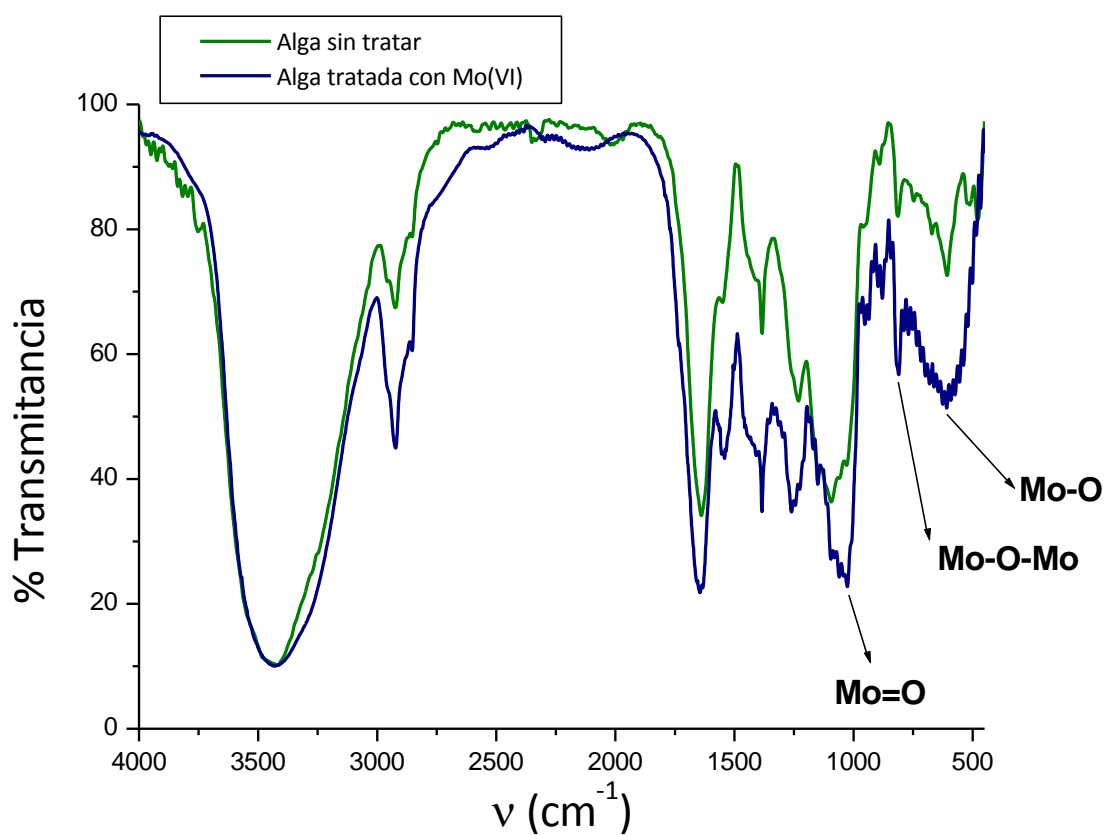


Figura 24. Espectro FTIR del alga verde antes y luego de la exposición a Mo(VI).

Resultados. Alga verde

Los espectros FTIR del alga muestran una banda ancha a 3438 cm^{-1} , que correspondería a las vibraciones de estiramiento de O-H presentes en moléculas como celulosa, pectina, hemicelulosa y agua absorbida. La banda de estiramiento de O-H ocurre en un amplio rango de frecuencias, indicando la presencia de grupos hidroxilo libres y O-H de ácidos carboxílicos ($119\text{--}121$). La banda a 2924 cm^{-1} podría corresponder a la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H. Las señales cercanas a 1639 cm^{-1} se asignaron al estiramiento antisimétrico de grupos carboxilos esterificados (122). La señal a 1348 cm^{-1} puede asignarse al estiramiento simétrico de --COO^- . La señal observada a 1094 cm^{-1} se asignó a estiramiento C-O de alcoholes (123).

Cuando el sorbente se cargó con MoO_4^{2-} aparecieron diferencias en las posiciones de algunas frecuencias de vibración presentes en el alga y además se observaron nuevas frecuencias de vibración. El modo de estiramiento correspondiente a Mo=O se observó a 1026 cm^{-1} y la vibración correspondiente a Mo-O se observó a 610 cm^{-1} . La señal a 810 cm^{-1} se asignó a Mo-O-Mo (124), y sugiere la presencia de especies polinucleares de Mo sobre la superficie del sorbente. No se observaron vibraciones correspondientes al enlace Mo-N (Mo-N : 470 cm^{-1}), sugiriendo que los grupos activos responsables de la unión de Mo(VI) a la superficie del alga, son grupos oxigenados (124). La señal a 3419 cm^{-1} asignado al estiramiento del enlace O-H se desplazó y ensanchó, y la vibración correspondiente al enlace C-O se intensificó sugiriendo que los grupos hidroxilo podrían estar involucrados en la coordinación de los iones molibdato en la superficie del alga. La coordinación de aniones molibdato con grupos hidroxilo en azúcares se ha reportado previamente en literatura (125,126). El estiramiento antisimétrico de --COO^- se desplazó a 1646 cm^{-1} y el estiramiento simétrico de --COO^- se desplazó a 1385 cm^{-1} . Estas modificaciones en los modos de estiramiento del grupo --COO^- , luego del tratamiento con MoO_4^{2-} , sugieren que los grupos carboxilatos podrían estar involucrados en la coordinación

Resultados. Alga verde

de los iones molibdatos sobre la superficie del alga. Existe en literatura reportes de coordinación de iones molibdato con grupos carboxilo de ácido urónicos (127).

4.1.2. Diseño experimental. Screening o cribado/tamizado y optimización del proceso de sorción

Para determinar cuáles factores afectan significativamente el proceso de sorción se aplicó un diseño experimental del tipo Plackett-Burman. Para el análisis de los datos se utilizó el programa Design-Expert 6.0.10. Los resultados obtenidos se muestran en las Tabla 12 y Tabla 13.

Ensayo	pH	Masa alga (g)	Tiempo (min)	Sorción (moles/g alga)
1	6,00	0,20	5,00	$1,25 \times 10^{-4}$
2	1,00	0,20	5,00	$1,34 \times 10^{-4}$
3	1,00	0,02	120,00	$1,32 \times 10^{-3}$
4	6,00	0,02	120,00	$1,16 \times 10^{-3}$
5	1,00	0,02	5,00	$1,20 \times 10^{-3}$
6	6,00	0,02	5,00	$1,23 \times 10^{-3}$
7	1,00	0,20	120,00	$1,57 \times 10^{-4}$
8	6,00	0,02	120,00	$1,16 \times 10^{-3}$
9	1,00	0,02	5,00	$1,20 \times 10^{-3}$
10	6,00	0,20	5,00	$1,25 \times 10^{-4}$
11	1,00	0,20	120,00	$1,57 \times 10^{-4}$
12	6,00	0,20	120,00	$1,27 \times 10^{-5}$

Tabla 12. Diseño Plackett-Burman para el screening o cribado. $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 3,36 \text{ mM}$, $T = 20^\circ\text{C}$, Volumen del lote: 10mL.

Resultados. Alga verde

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Valor de F	Prob > F
Modelo	3,5792x10 ⁻⁶	2	1,7896x10 ⁻⁶	774,564031	< 0,0001
<i>pH</i>	1,096x10 ⁻⁸	1	1,096 x10 ⁻⁸	4,74341056	0,0574
<i>masa</i>	3,5683x10 ⁻⁶	1	3,5683 x10 ⁻⁶	1544,38465	< 0,0001
Residual	2,0794x10 ⁻⁸	9	2,3105 x10 ⁻⁹		
<i>Falta de ajuste</i>	2,0794x10 ⁻⁸	5	4,1589 x10 ⁻⁹		
<i>Error puro</i>	0	4	0		
Cor Total	3,6x10 ⁻⁶	11			

GL: Grados de Libertad

Tabla 13. Tabla ANOVA del Screening.

Los resultados obtenidos sugirieron que de los 3 factores estudiados (masa, tiempo y pH), se consideró que sólo masa y pH afectaron de forma significativa a la respuesta estudiada.

Se planteó luego un diseño central compuesto para hallar las condiciones experimentales donde se obtuviera la mayor remoción de Mo(VI). Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas:

pH	Masa de sorbente (g)	Respuesta: q (mg g ⁻¹)
5,00	0,12	8,7536
0,76	0,12	32,112
5,00	0,01	28,624
2,00	0,04	40,96
9,24	0,12	7,9456
5,00	0,12	15,32
8,00	0,20	11,0736
8,00	0,04	20,16
2,00	0,20	15,576
5,00	0,23	5,6064
5,00	0,12	11,656

Tabla 14. Diseño Central Compuesto para la optimización. $[\text{MoO}_4^{2-}]_0=3,36 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, Volumen del lote: 10mL.

Resultados. Alga verde

Fuente	SC	GL	CM	F	P
Modelo	1230,63	5	246,13	22,51	0,0019
<i>pH</i>	442,22	1	442,22	40,44	0,0014
<i>m</i>	561,50	1	561,50	51,35	0,0008
<i>pHpH</i>	135,70	1	135,70	12,41	0,0169
<i>mm</i>	67,03	1	67,03	6,13	0,0561
<i>mpH</i>	66,40	1	66,40	6,07	0,0569
Residuos	54,68	5	10,94		
<i>Error</i>	33,02	2	11,01		
<i>Falta de ajuste</i>	21,66	3	10,83	1,02	0,5306
Total	1285,31	10			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, F: Relación F, P: Probabilidad asociada.

Tabla 15. ANOVA de la Optimización.

Con los resultados hallados logró obtener una ecuación que permite predecir la remoción (respuesta) en función de los factores estudiados (pH y masa): ($R^2=0,9575$)

$$q = 68,42266 - 9,96223 \text{ pH} - 318,80302 \text{ Masa} + 0,54467 \text{ pH}^2 + 538,32292 \text{ Masa}^2 + 16,97667 \text{ pH} \cdot \text{Masa}$$

Ecuación 52

Las condiciones óptimas de remoción obtenidas fueron pH 2 y una dosis de sorbente de $2,0 \text{ g L}^{-1}$.

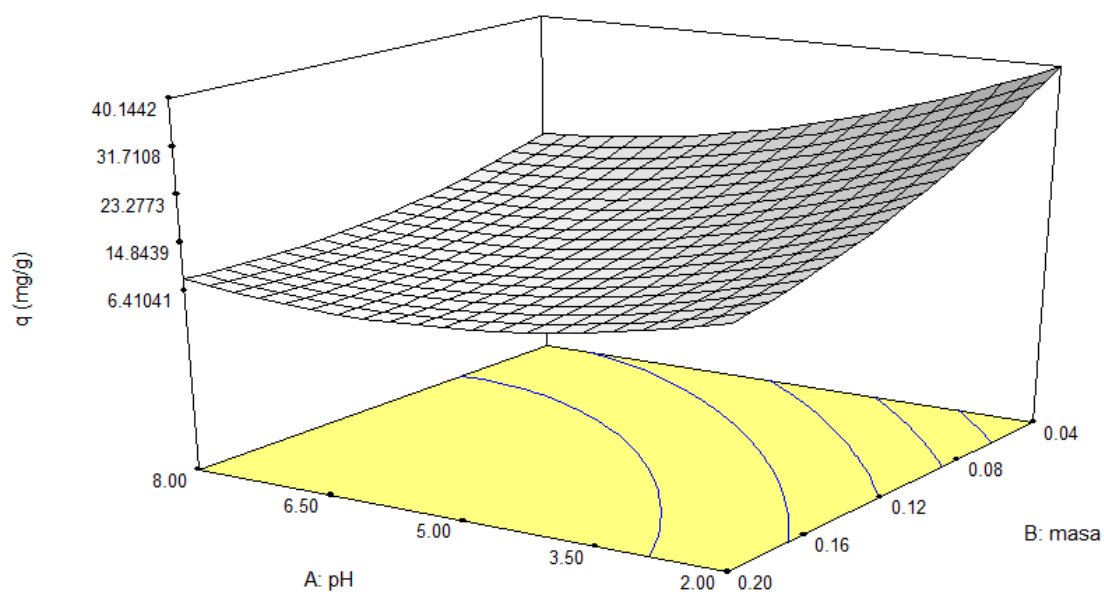


Figura 25. Superficie de respuesta obtenida a partir del diseño.

4.1.3. Estudios cinéticos

Los resultados de los estudios cinéticos realizados a tres valores de temperatura diferentes (20°C, 40°C y 60°C) junto con sus ajustes a los modelos de Pseudo primer y Pseudo segundo orden se muestran a continuación:

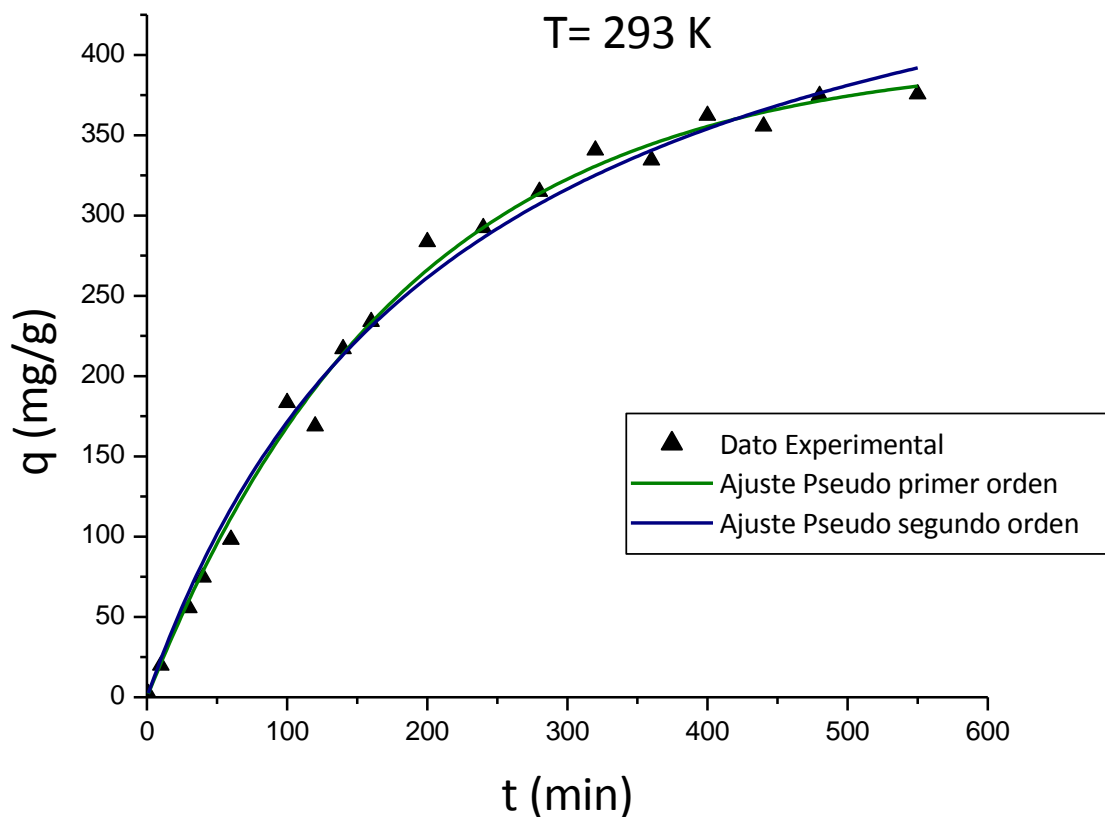


Figura 26. Cinética a 20°C y sus ajustes a Pseudo primer y Pseudo segundo orden.

$[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, Dosis de sorbente=2,0 g L⁻¹ y pH=2,0.

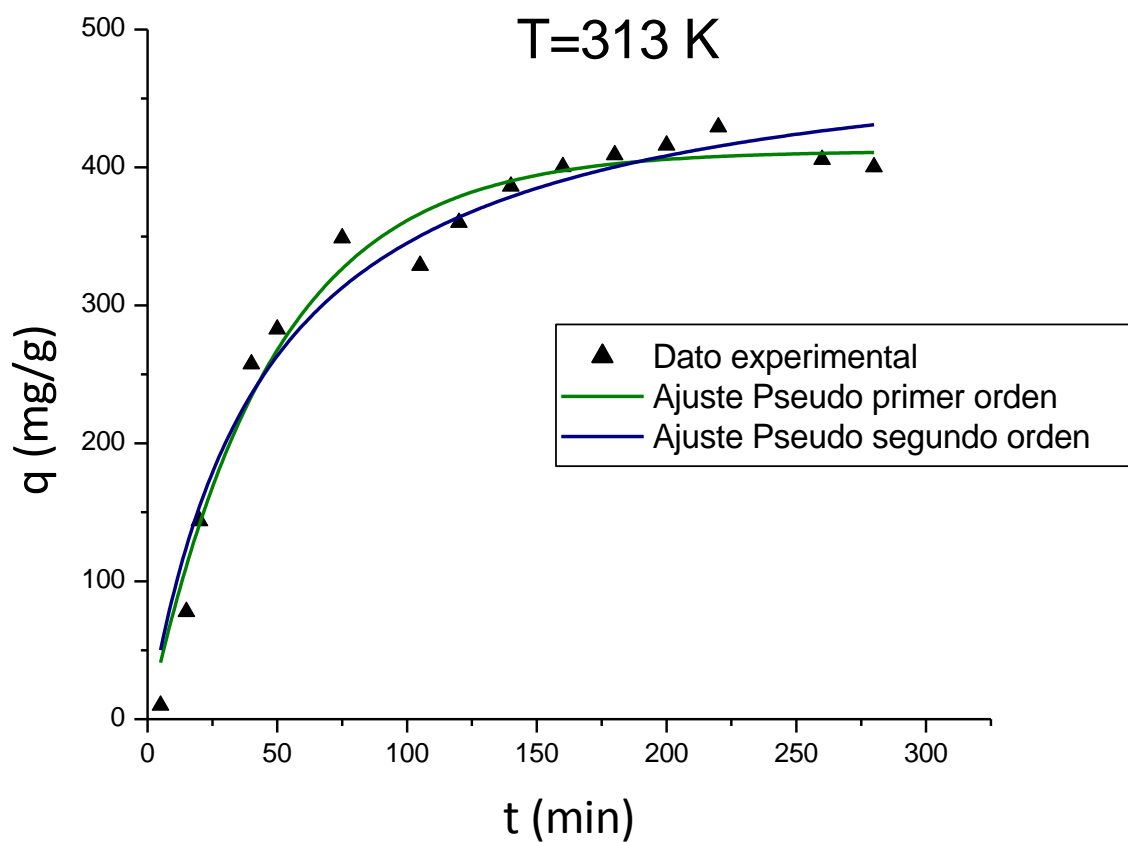


Figura 27. Cinética a 40°C y sus ajustes a Pseudo primer y Pseudo segundo orden.

$[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 5\text{ mM}$, Dosis de sorbente = $2,0\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH} = 2,0$.

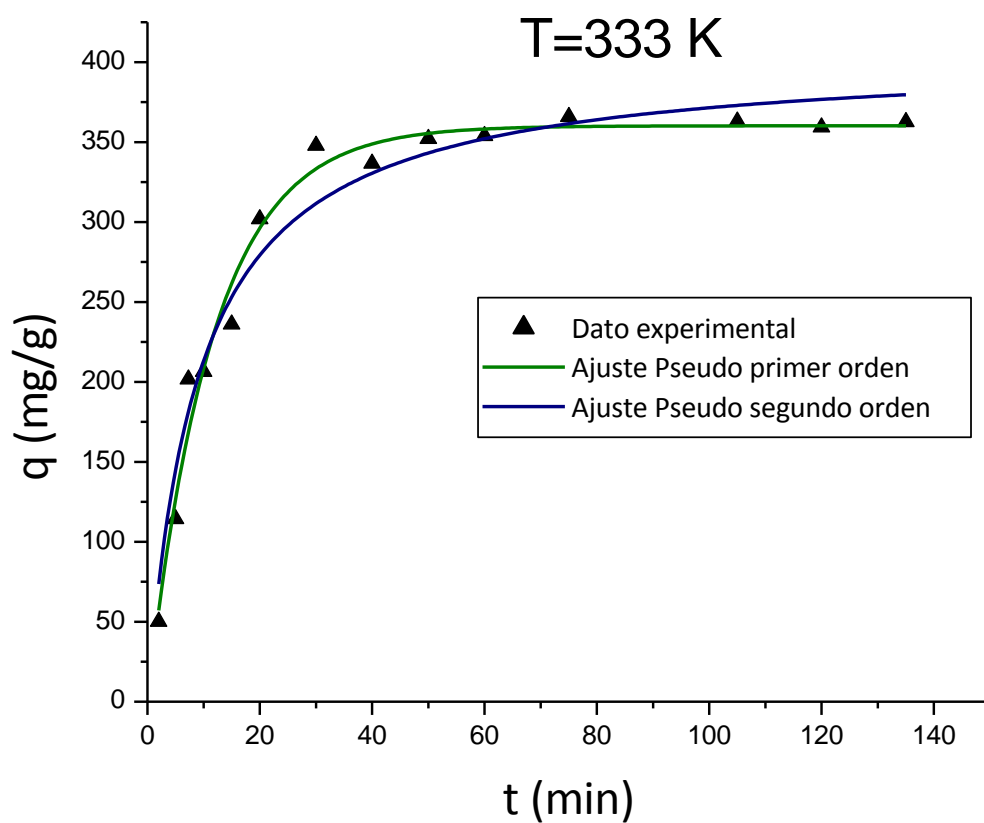


Figura 28. Cinética a 60°C y sus ajustes a Pseudo primer y Pseudo segundo orden.

$[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 5\text{ mM}$, Dosis de sorbente $= 2,0\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH} = 2,0$.

Resultados. Alga verde

Los valores de k_1 y q_e del modelo de pseudo-primer orden junto con su valor de R^2 se enumeran a continuación:

	20°C	40°C	60°C
$k_1(\text{min}^{-1})$	$0,0052 \pm 0,0004$	$0,021 \pm 0,002$	$0,086 \pm 0,005$
$q_e(\text{mg/g})$	410 ± 20	410 ± 9	360 ± 6
R^2	0,9930	0,9761	0,9826

Tabla 16. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-primer orden a 20°C, 40°C y 60°C.

Los valores de k_2 y q_e del modelo de pseudo-segundo orden junto con su valor de R^2 se enumeran a continuación:

	20°C	40°C	60°C
$k_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$8,12 \cdot 10^{-6} \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$	$4,46 \cdot 10^{-5} \pm 0,08 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-4} \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$
$q_e(\text{mg/g})$	550 ± 3	500 ± 9	405 ± 5
R^2	0,9906	0,9657	0,9651

Tabla 17. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden a 20°C, 40°C y 60°C.

A partir de los gráficos de los datos, sus ajustes y los valores de R^2 puede observarse que los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden describen adecuadamente el comportamiento de los datos, pero el modelo de pseudo primer orden lo hace ligeramente de manera más satisfactoria. Esto se observa en el mejor ajuste que se obtiene al comparar los valores de q_e experimentales con los obtenidos a partir de los ajustes. El ajuste de los datos con el modelo de Webber y Morris se muestra en las Figuras 29 a 31. Las curvas se

Resultados. Alga verde

alejan apreciablemente de los puntos experimentales, con la excepción del ajuste a 20°C donde la diferencia no es tan apreciable como a las otras temperaturas. Al graficar el valor de q contra $t^{0,5}$ a 20°C se observan dos segmentos diferenciados; el primero podría atribuirse a una rápida sorción sobre la superficie externa del alga la cual es dependiente no solo del proceso difusional intrapartícula sino que además depende de la unión del sorbato al sitio activo de la superficie (ya que se obtuvo una recta con un valor de ordenada al origen distinto de cero) (128). El segundo segmento representa la llegada al estado de equilibrio final. El ajuste no lineal de los datos experimentales con el modelo difusional se aleja apreciablemente de los datos experimentales; lo cual se refleja en que los valores de R^2 resultaron apreciablemente menores respecto a los otros modelos.

	20°C	40°C	60°C
k_d (g mg ⁻¹ min ^{-0,5})	18,0 ± 0,4	30 ± 1	42 ± 3
R^2	0,9608	0,8301	0,3915

Tabla 18. Parámetros cinéticos del modelo difusional de Weber-Morris a 20°C, 40°C y 60°C

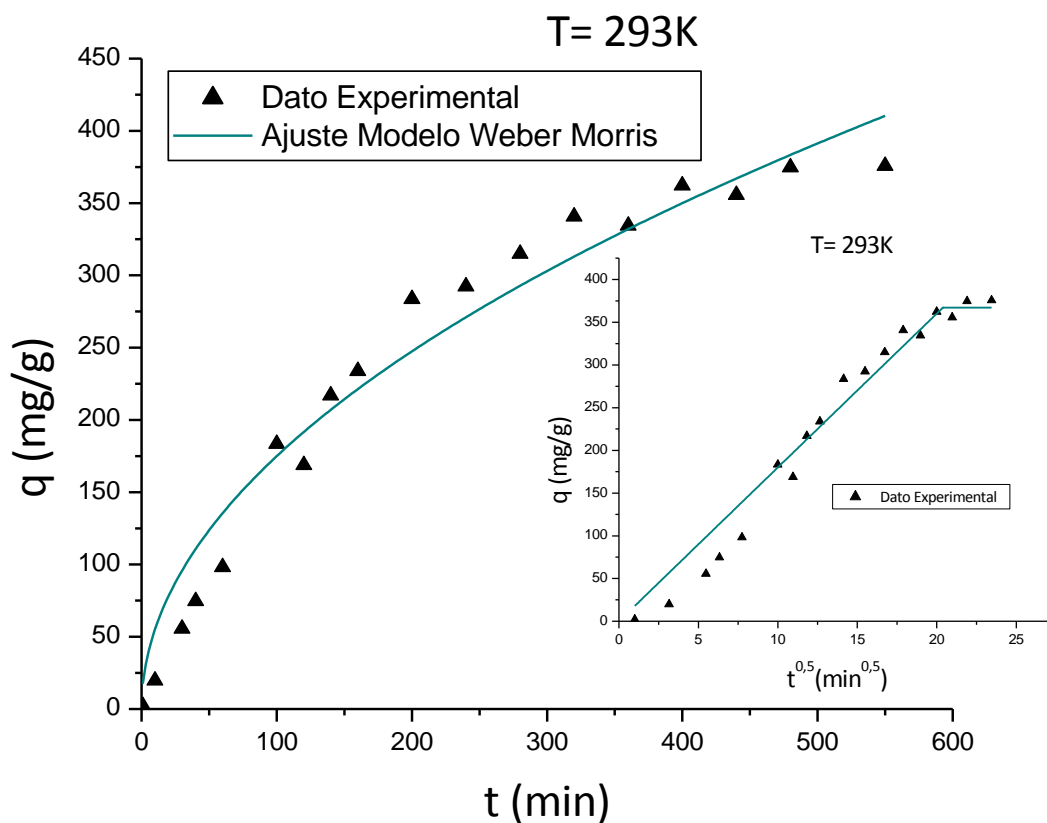


Figura 29. Cinética a 20°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris. Inserto:

Posibles etapas del proceso de sorción

$[MoO_4^{2-}]_0 = 5$ mM, Dosis de sorbente = $2,0 \text{ g L}^{-1}$ y pH = 2,0.

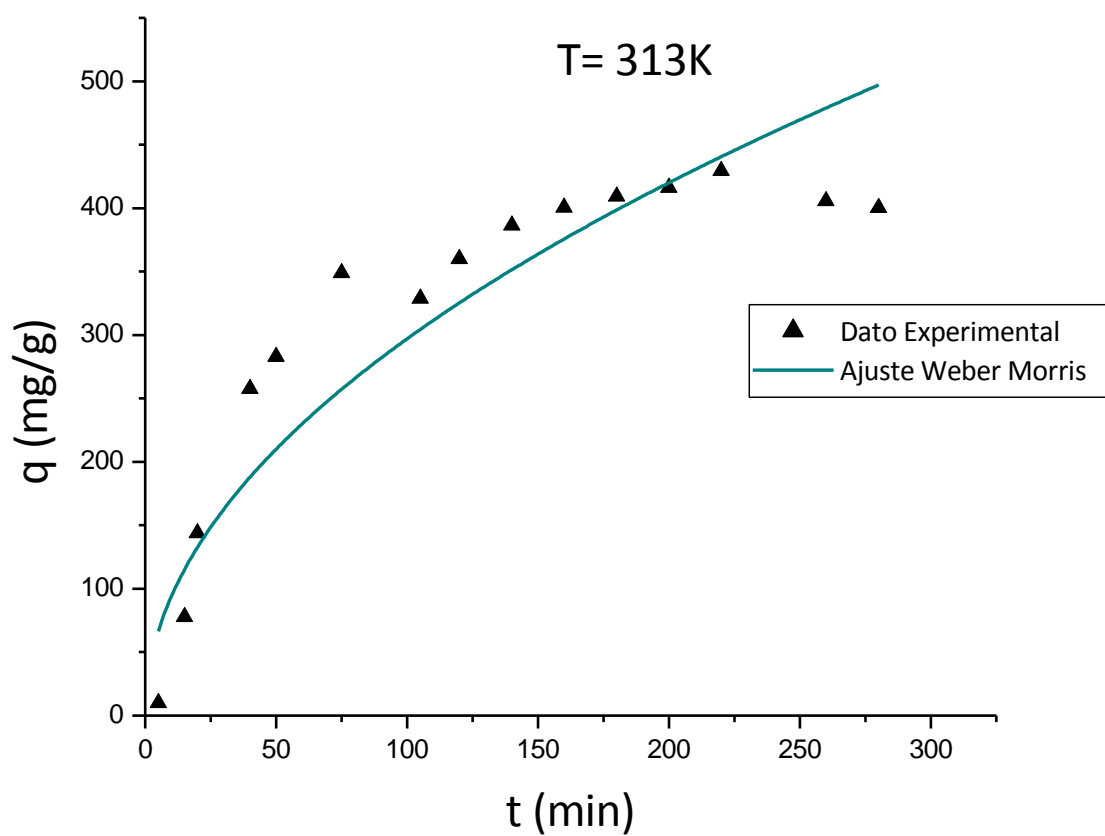


Figura 30. Cinética a 40°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.

$[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, Dosis de sorbente $= 2,0 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH} = 2,0$.

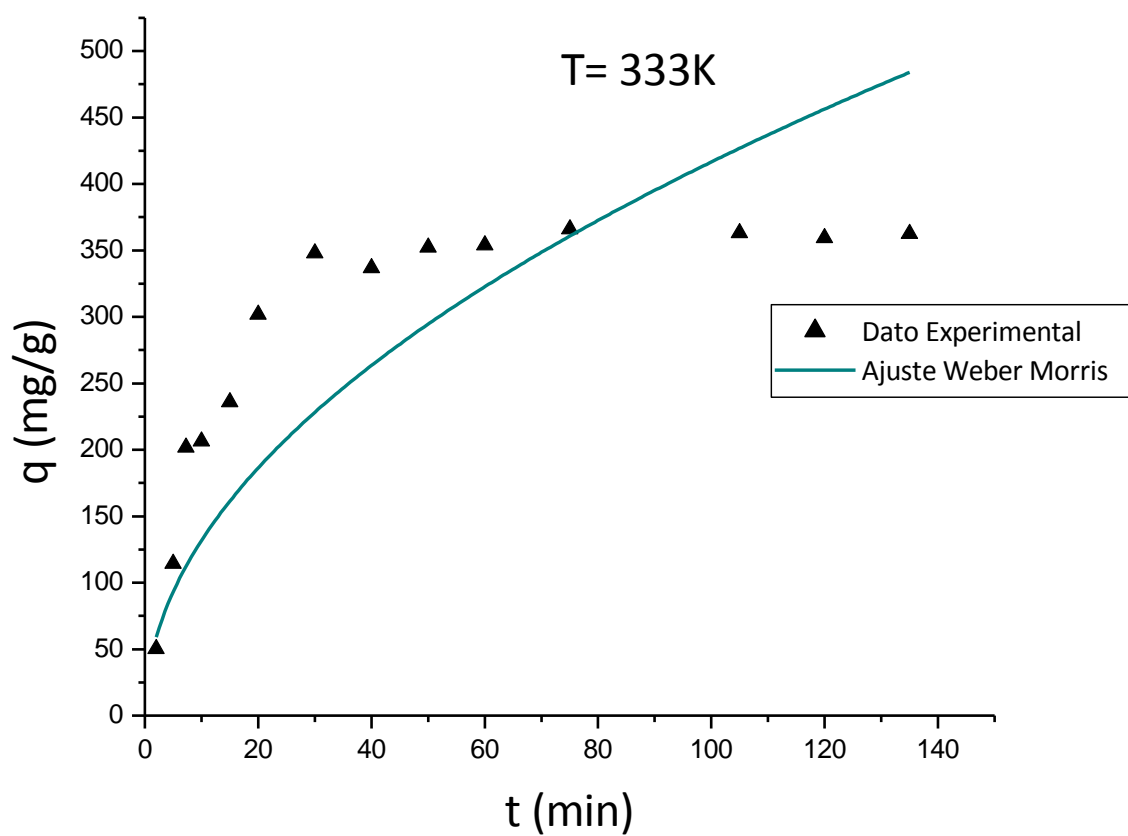


Figura 31. Cinética a 60°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.

$[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$, Dosis de sorbente = $2,0 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH} = 2,0$.

4.1.3.1. Determinación de la energía de activación

A partir de los valores obtenidos de constantes de velocidad y la ecuación de Arrhenius puede construirse un gráfico de Arrhenius, de cuya pendiente puede calcularse la energía de activación.

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$$

Ecuación 53

El valor de la pendiente del gráfico fue -6844. A partir del mismo se obtuvo un valor de E_a de + 57 kJ/mol. Los datos ajustaron con un R^2 de 0,9983. Para sistemas biológicos, la energía de activación reportada en la literatura generalmente varía en un rango que va desde 8,4 kJ/mol hasta 83,7 kJ/mol (129). Pueden ocurrir dos tipos de mecanismos de sorción, sorción física y sorción química. En la primera, el equilibrio entre la superficie del sorbente y el sorbato se logra rápidamente y en general es reversible, debido a que las energías requeridas son bajas. La energía de activación para un proceso de sorción física en general no es mayor a 4,184 kJ/mol, ya que las fuerzas involucradas son débiles (130), mientras que para un proceso de quimisorción se esperan valores de E_a mayores a 8,4 kJ/mol. Teniendo en cuenta el resultado obtenido, el proceso de sorción del sistema se llevaría a cabo por un mecanismo de sorción química.

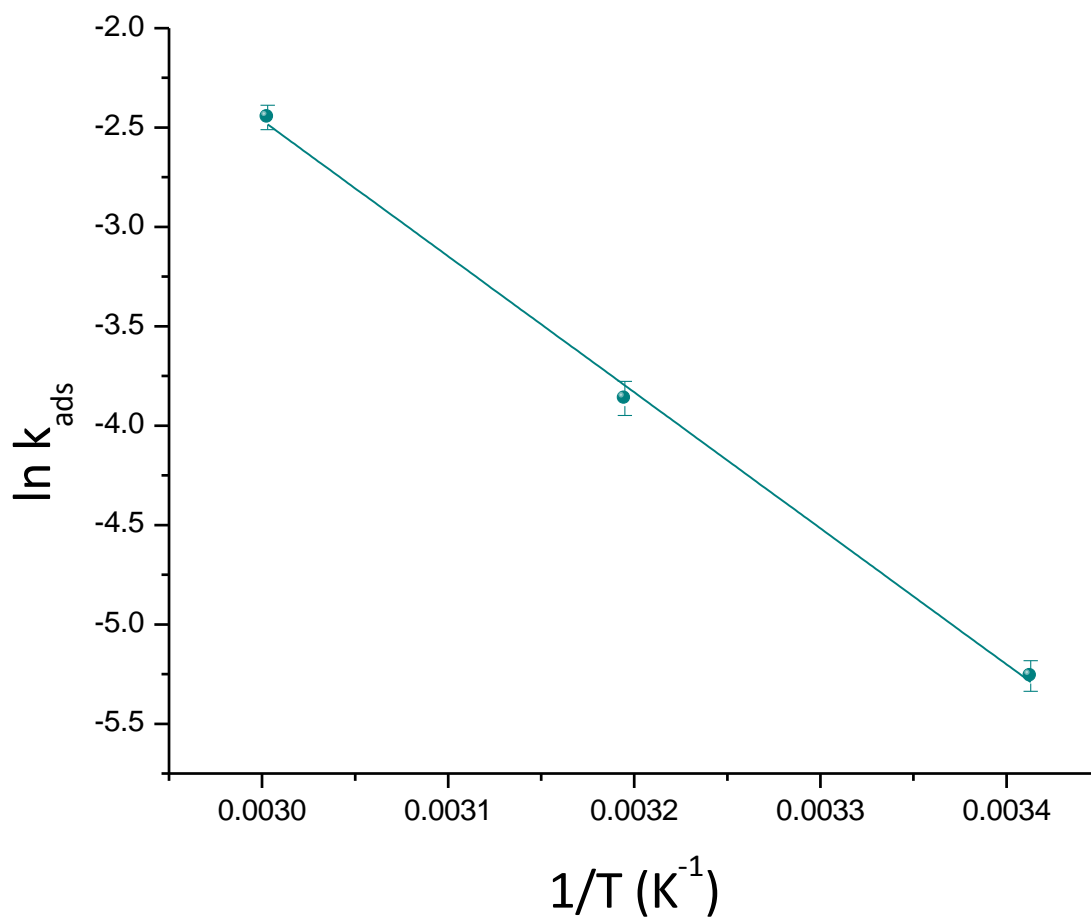


Figura 32. Gráfico de Arrhenius

4.1.4. Estudios termodinámicos

4.1.4.1. Isotermas de sorción

En la Tabla 19 se resumen los valores de los parámetros obtenidos al ajustar los datos a los cuatro modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich Dubinin-Radushkevich y Sips) para las tres temperaturas estudiadas y los valores de R^2 obtenidos para cada uno de ellos. En las Figuras 33 a 35 se muestran las isotermas y los ajustes con los 4 modelos a las distintas temperaturas.

	20 °C	40 °C	60 °C
Modelo de Langmuir			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	1300 ± 200	800 ± 100	500 ± 70
K_L (L mg ⁻¹)	0,057 ± 0,006	0,12 ± 0,02	0,21 ± 0,02
R^2	0,9984	0,9934	0,9953
Modelo de Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ⁿ	87 ± 7	110 ± 8	103 ± 7
1/n	0,75 ± 0,04	0,61 ± 0,03	0,50 ± 0,03
R^2	0,9939	0,9897	0,9844
Modelo de Dubinin-Radushkevich			
q_{DR} (mg g ⁻¹)	15000 ± 200	6900 ± 900	3100 ± 400
K_{DR} o β (mol ² J ⁻²) x 10 ⁹	6,1 ± 0,2	4,3 ± 0,1	3,1 ± 0,2
E (kJ mol ⁻¹)	9,1 ± 0,1	10,8 ± 0,1	12,0 ± 0,6
R^2	0,9966	0,9929	0,9897
Modelo de Sips			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	1200 ± 300	1100 ± 400	580 ± 90
K_s (L mg ⁻¹) ^{-β_s}	0,07 ± 0,01	0,10 ± 0,03	0,19 ± 0,02
β_s	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,85 ± 0,07
R^2	0,9985	0,9957	0,9972

Tabla 19. Parámetros característicos de los diferentes modelos de isotermas y coeficiente de determinación (R^2).

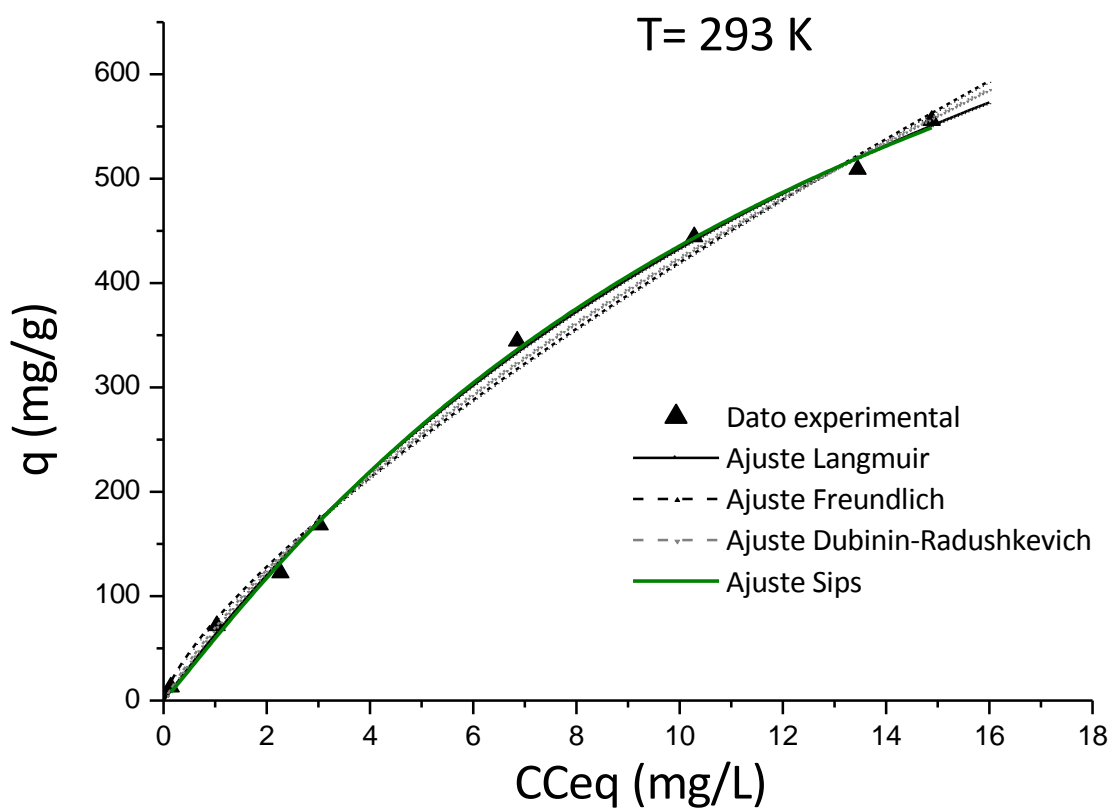


Figura 33. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre alga verde a 20°C.

Dosis de sorbente 2 g L^{-1} , $\text{pH}=2,0$, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 1 \text{ mM}$ a 7 mM .

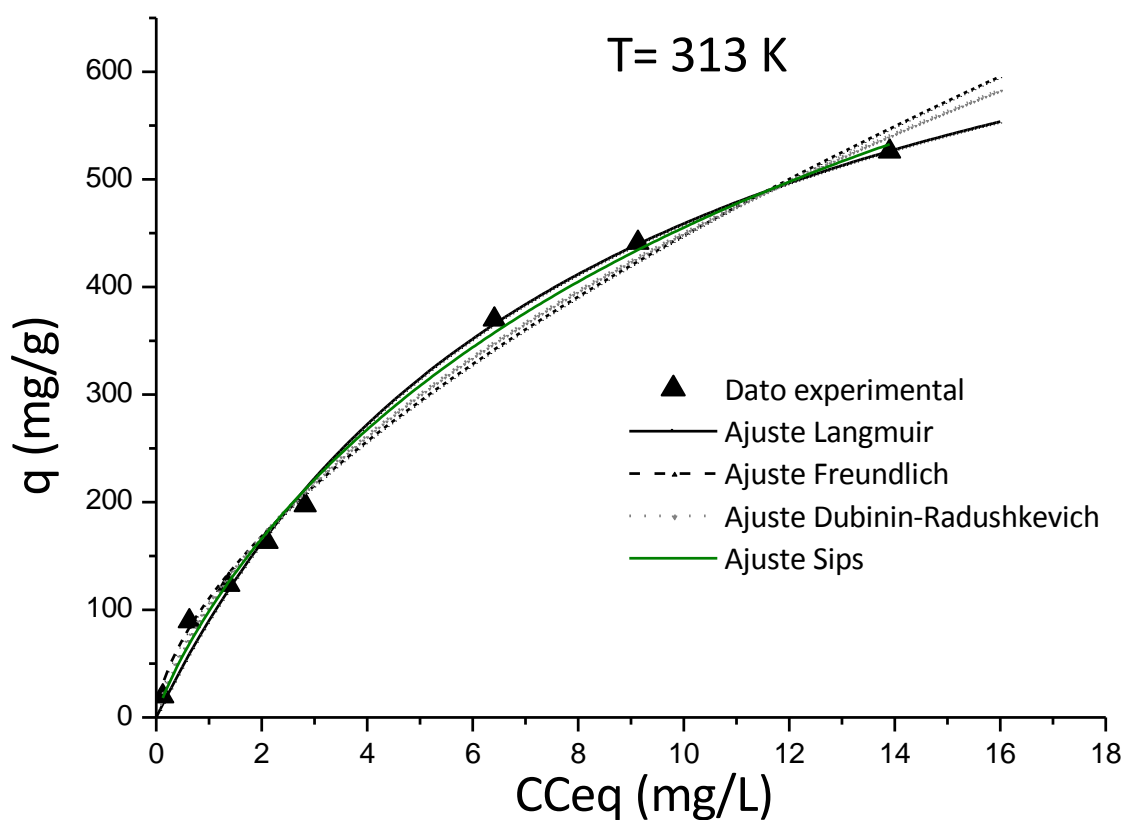


Figura 34. Isothermas de sorción de Mo(VI) sobre alga verde a 40°C.

Dosis de sorbente 2 g L^{-1} , $\text{pH}=2,0$, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 1 \text{ mM}$ a 7 mM .

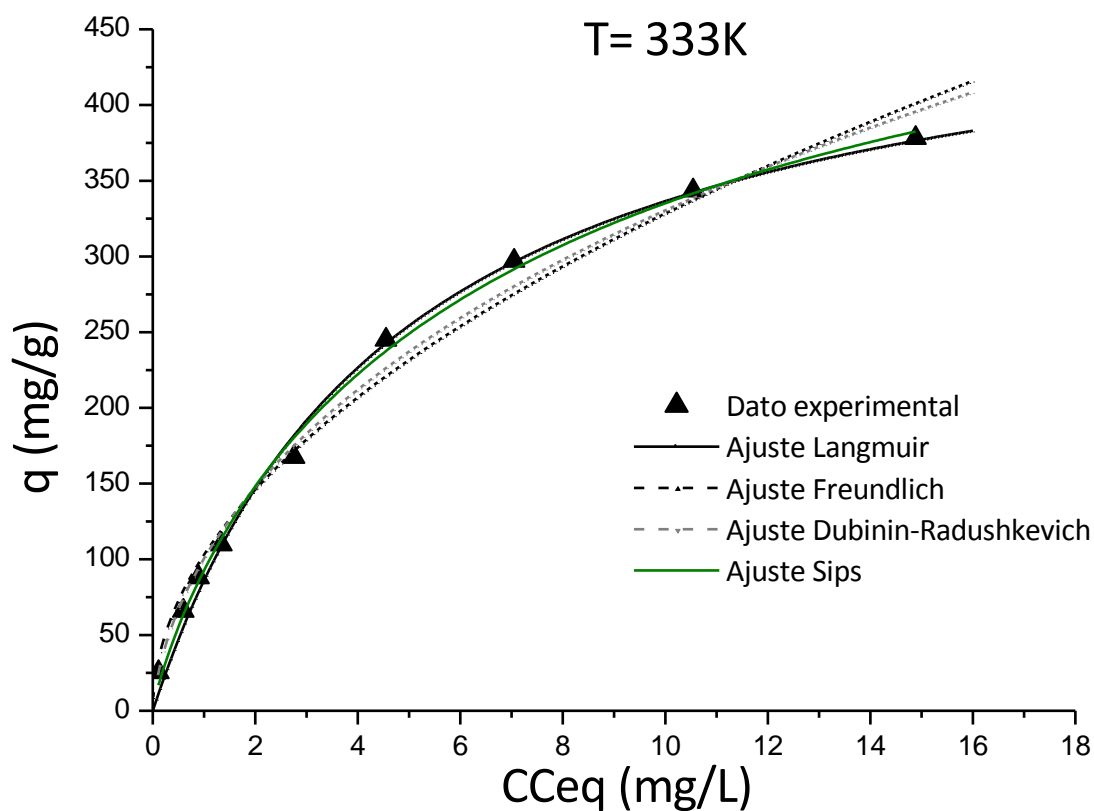


Figura 35. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre alga verde a 60°C.

Dosis de sorbente 2 g L^{-1} , $\text{pH}=2,0$, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 1\text{ mM}$ a 7 mM .

Los coeficientes de determinación sugerirían que el modelo de isoterma de Langmuir es un buen modelo para representar este sistema de sorción a las tres temperaturas estudiadas. Este modelo supone una sorción en monocapa sobre la superficie que contiene un número finito de sitios de sorción todos iguales e independientes entre sí. La capacidad de sorción máxima disminuye con el incremento de la temperatura, este resultado se puede deber a la pérdida de sitios debido a la degradación de la biomasa con la temperatura y el medio ácido (131,132).

El valor del parámetro E obtenido al ajustar los datos al modelo de Dubinin-Radushkevich (entre 9 y 12 kJ mol⁻¹ en el rango de temperaturas trabajado) sugeriría que el proceso de sorción ocurre a través de un mecanismo de quimisorción (133).

Para un mismo número de datos experimentales, aumentar el número de parámetros de regresión en los modelos que se utilizan produce una disminución en los grados de libertad y casi siempre una disminución en la suma de cuadrados de error. Por lo tanto, modelos con más parámetros de regresión tienden a tener mayores valores de R²; para evitar esto debe existir una penalización en modelos de mayor número de parámetros (134).

Teniendo en cuenta esto, si bien el modelo de Sips ajustó con buenos valores R² (incluso mayores que los del modelo de Langmuir) y existe concordancia entre los datos experimentales y la curva teórica, se optó por el modelo de Langmuir debido a que se trata de un modelo con sólo 2 parámetros en lugar de 3 como es el caso del modelo de Sips.

4.1.4.2. Estudios de competencia de sorción

Los parámetros obtenidos de la isoterma de competencia con fosfato se resumen en la Tabla 20 y la Figura 36. Los resultados sugieren que el agregado de aniones fosfato produce una disminución del valor de q_{\max} posiblemente como resultado de la competencia por los sitios de sorción cuando estas especies se encuentran presentes. Los valores de K_L no experimentaron cambios significativos ante el agregado de estos aniones, sugiriendo que no se modifica la afinidad de los sitios en el alga por Mo(VI) ante la adición de iones fosfato sino que solo ocurriría una competencia por los sitios de unión.

Este resultado implicaría que al emplear este sorbente con efluentes reales, que presentan matrices complejas, sería de esperar que se presente una disminución en la capacidad de remoción. Si bien esto resultaría una desventaja respecto a la remoción de un contaminante en particular, la remoción de otras especies presentes podría resultar beneficiosa. Por ejemplo, la remoción de fosfatos (el anión competidor estudiado) contribuye a evitar la eutrofización en aguas (135).

Parámetro	Sin agregado de otro anión	+ Fosfato 1 mM
q_{\max} (mg/g)	1300 ± 200	780 ± 200
K_L (L/mg)	0,052 ± 0,004	0,057 ± 0,002
R^2	0,9940	0,9934

Tabla 20. Comparación de los parámetros de las isotermas de competencia con otros aniones.

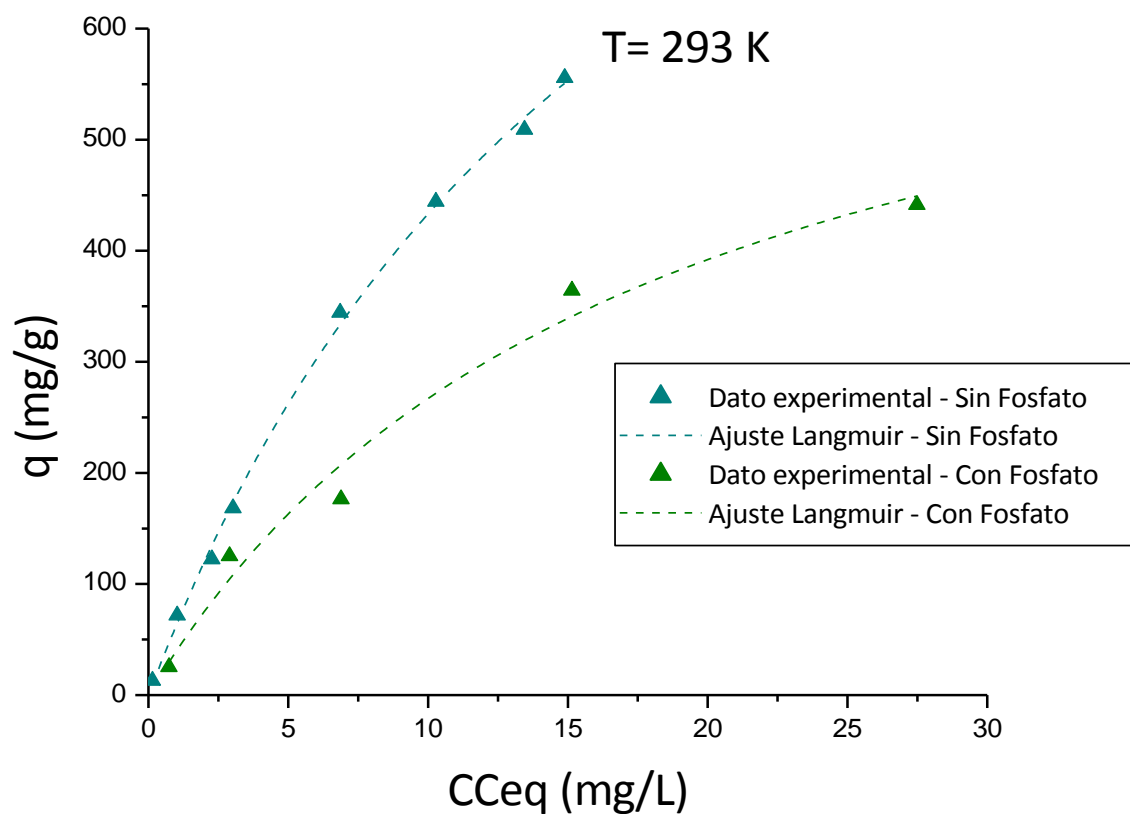


Figura 36. Isotermas de competencia en presencia de anión fosfato (PO_4^{3-}) 1mM.

Dosis de sorbente 2 g L^{-1} , $\text{pH}=2,0$, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0= 1 \text{ a } 7 \text{ mM}$.

4.1.4.3. Determinación de parámetros termodinámicos de la reacción de sorción

A partir de los parámetros K_L obtenidos de los ajustes de las isotermas a diferentes temperaturas es posible obtener valores de constantes de equilibrio que permiten calcular los parámetros termodinámicos que caracterizan la reacción de sorción. El procedimiento se detalla en la sección 3.5.2.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 21 y en la Figura 37.

T (K)	K_L (L mg ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)
293	0,057	-32,0	+199,7	+26,5
313	0,12	-36,1		
333	0,21	-40,0		

Tabla 21. Parámetros termodinámicos.

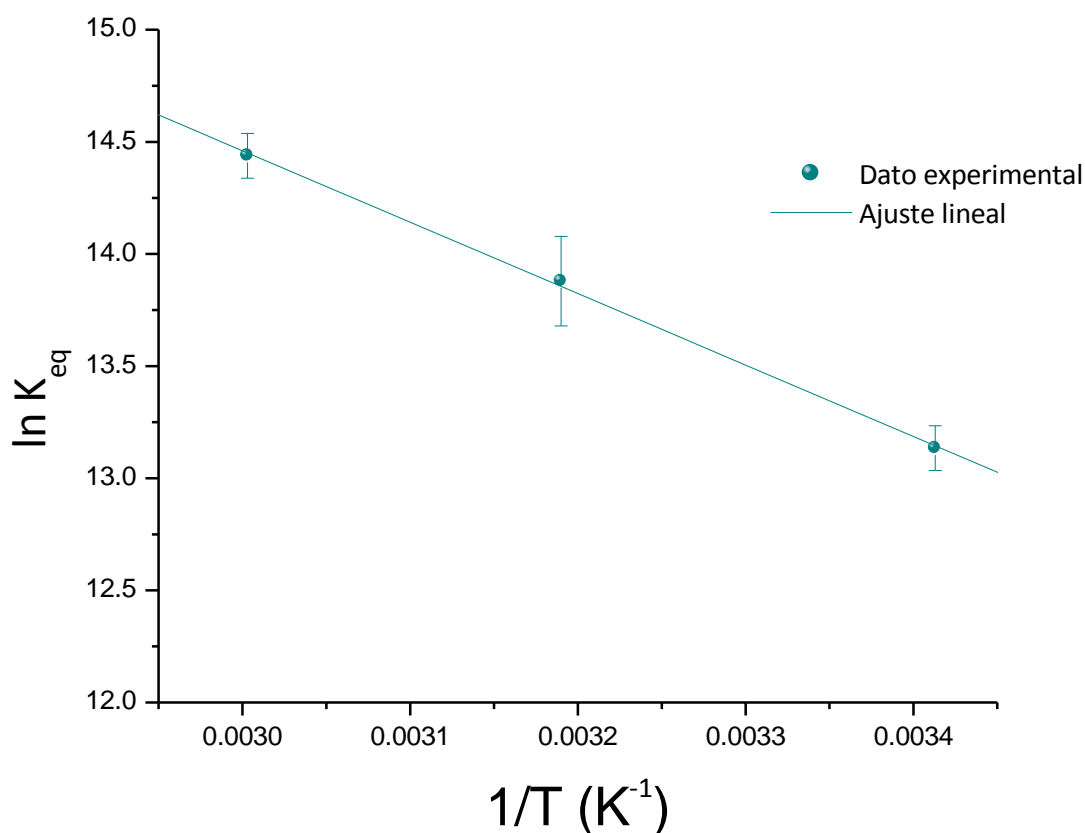


Figura 37. Gráfico de van't Hoff para la determinación de los parámetros termodinámicos.

El valor de ΔH° positivo obtenido sugiere que el proceso es endotérmico. Esto implica que la difusión del ión desde el seno de la solución a la superficie del sorbente junto con su posterior unión al mismo requiere energía para superar las interacciones de Mo(VI) con las moléculas de agua (103,136).

El valor de ΔS° también positivo indica un incremento en el desorden de las especies a medida que avanza el proceso.

Los valores de ΔG° negativos, indican que el equilibrio está desplazado hacia la formación de productos, favoreciendo la reacción de sorción sobre el sorbente.

4.1.5. Estudio de sorción continua en columna

Las curvas de ruptura obtenidas a tres alturas de lecho diferentes se muestran en las siguientes figuras junto con su ajuste al modelo de Dosis-Respuesta modificado y Thomas:

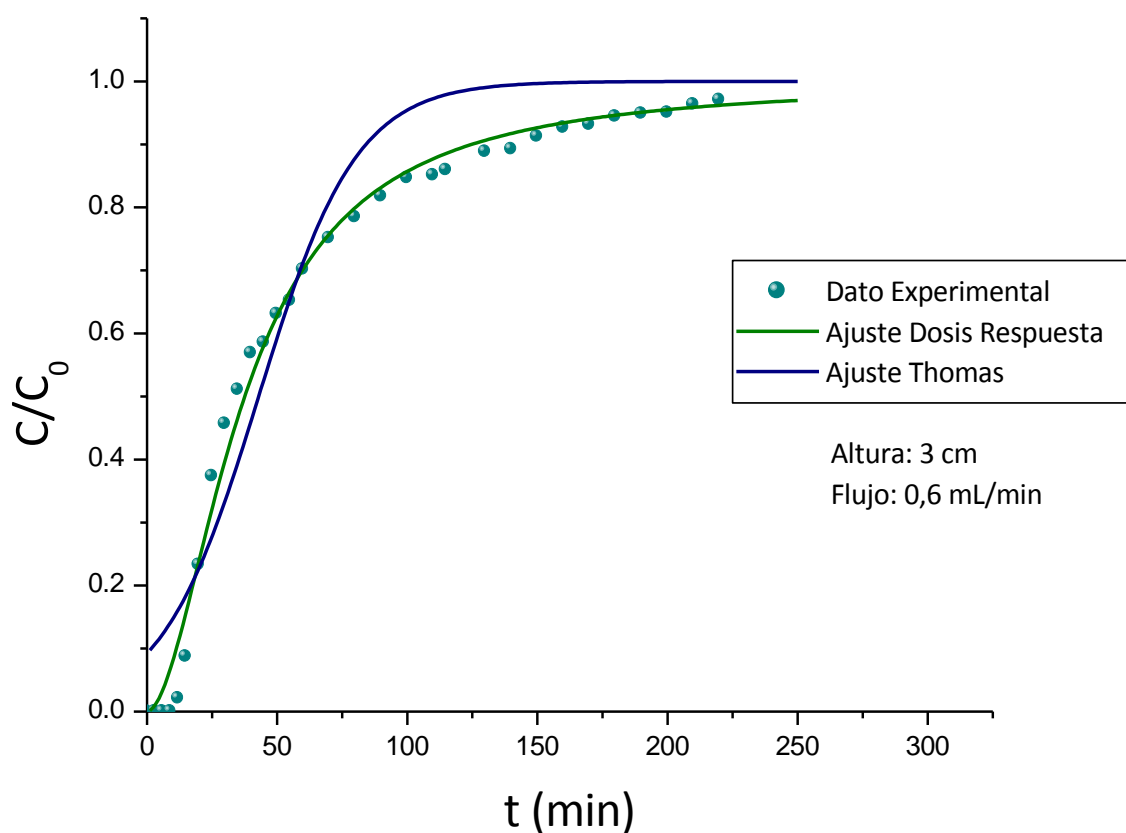


Figura 38. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.

Altura 3 cm, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 80 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2,0 y flujo $0,6 \text{ mL min}^{-1}$

Resultados. Alga verde

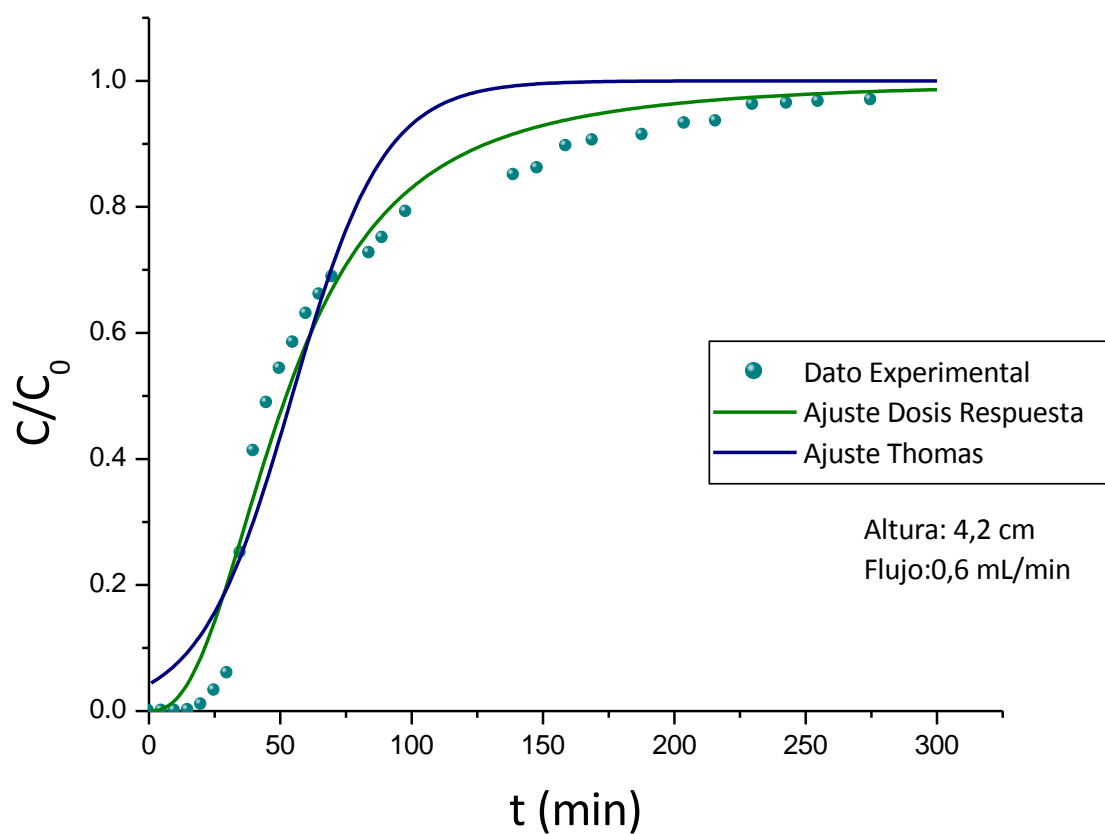


Figura 39. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.

Altura 4,2 cm. $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 80 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2,0 y flujo $0,6 \text{ mL min}^{-1}$

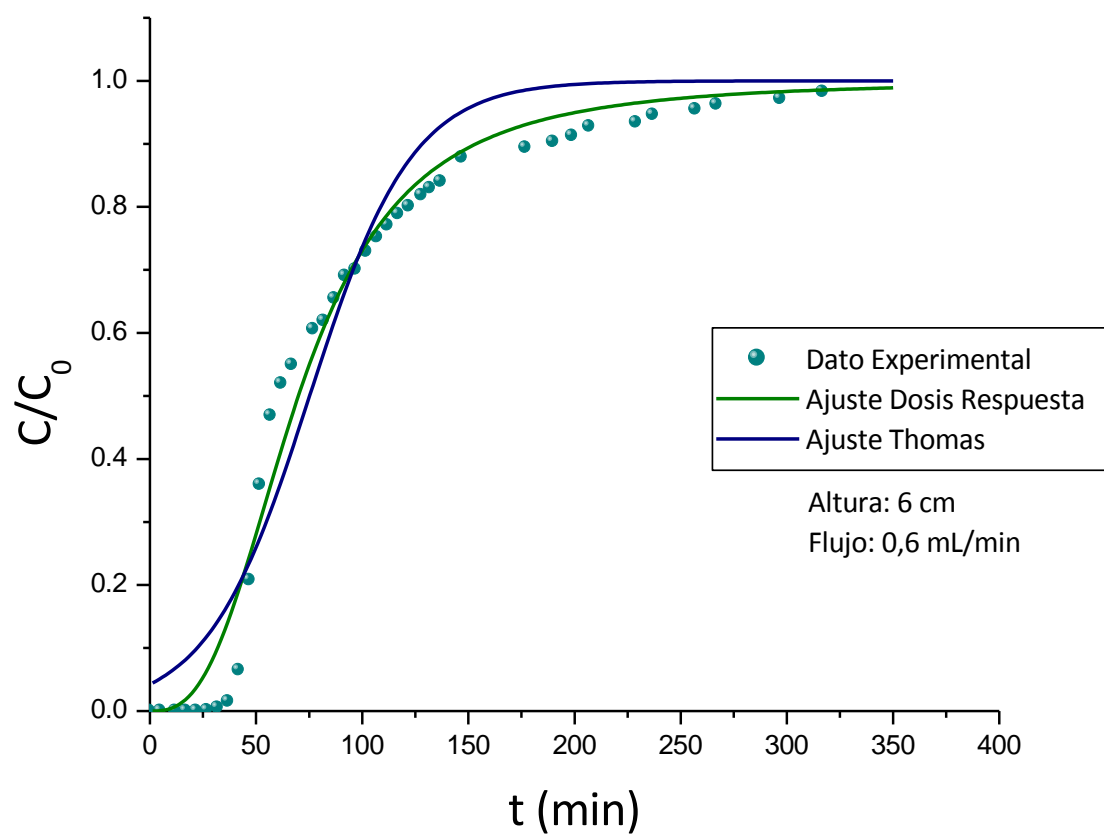


Figura 40. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.

Altura 6 cm. $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 80 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2,0 y flujo $0,6 \text{ mL min}^{-1}$

Los parámetros de los ajustes se presentan en la siguiente tabla:

Z (cm)	Modelo de Thomas			Modelo Dosis-Respuesta modificado		
	$k_{Th} \times 10^4$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_{Th} (mg g ⁻¹)	R^2	a	b (mL)	R^2
3,0	7,2 ± 0,3	322 ± 3	0,9432	1,84 ± 0,07	26 ± 1	0,9913
4,2	5,9 ± 0,6	326 ± 8	0,9375	2,3 ± 0,2	32 ± 2	0,9810
6,0	4,9 ± 0,3	331 ± 2	0,9464	2,8 ± 0,2	43 ± 2	0,9808

$C_0 = 80 \text{ mg L}^{-1} \text{ MoO}_4^{2-}$; $Q = 0,60 \text{ mL min}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,0$

Tabla 22. Parámetros de los ajustes a los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado

Los parámetros experimentales de la curva de ruptura se resumen a continuación:

Z(cm)	Valores experimentales			
	t_b (min)	t_{50} (min)	t_{sat} (min)	q_{exp} (mg g ⁻¹)
3,0	13	32	200	346
4,2	25	45	235	361
6,0	42	62	230	372

$C_0 = 80 \text{ mg L}^{-1} \text{ MoO}_4^{2-}$; $Q = 0,60 \text{ mL min}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,0$

Tabla 23. Valores experimentales obtenidos.

Se observó que conforme aumenta la altura de lecho de la columna ocurrió un aumento en el valor del t_b , t_{50} y t_{sat} . Esto puede explicarse al considerar que al aumentar la altura del lecho, se produce un aumento en el tiempo de residencia de la solución dentro de la columna. Se observó también un ligero aumento en la capacidad máxima de sorción del lecho con el aumento de altura del mismo. Los valores predichos por el modelo de Thomas de forma teórica coinciden con los valores obtenidos experimentalmente.

Al comparar el ajuste entre ambos modelos, se observa que el que mejor describe las curvas de quiebre experimentales es el modelo de Dosis-Respuesta modificado. La curva de ajuste de este último se aproxima más a los datos experimentales en comparación a la curva del ajuste al modelo de Thomas. Además, los valores de R^2 observados para el ajuste del modelo Dosis-Respuesta modificado resultaron mayores que para el modelo de Thomas.

4.1.5.1. Escalado y ajustes al modelo profundidad de lecho y tiempo de servicio (Bed Depth Service Time o BDST)

Los gráficos de iso-concentración para la remoción de iones molibdato obtenidos a valores de C_t/C_0 de 5%, 20%, 50% y 80% se muestran en la Figura 41.

Resultados. Alga verde

Los parámetros del ajuste de los datos de las distintas alturas al modelo BDST se enumeran en la siguiente tabla:

C_t/C_0 %	$k_{BDST} \times 10^3$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N_0 (mg L ⁻¹)	R^2
5	2,3 ± 0,7	299,5 ± 0,4	0,9998
20	1,7 ± 0,8	302,6 ± 0,5	0,9994
50	-	327,6 ± 0,8	0,9985
80	1,8 ± 0,9	411,8 ± 0,9	0,9967

$C_0 = 80$ mg MoO₄²⁻ L⁻¹; $v = 0,39$ cm min⁻¹; $T = 20$ °C; pH = 2,0; $Z = 3,0, 4,2$ y $6,0$ cm.

Tabla 24. Parámetros del ajuste al modelo BDST.

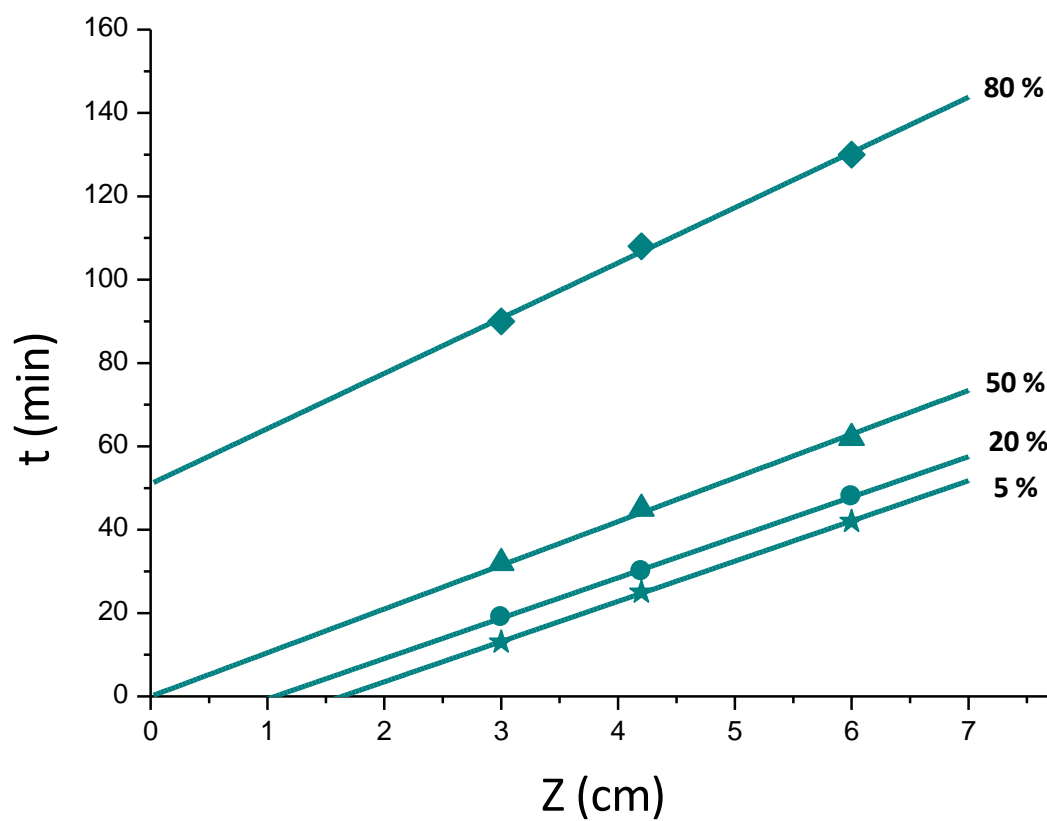


Figura 41. Gráfico tiempo de servicio versus altura de lecho.

Resultados. Alga verde

Se observa que los valores de k_{BDST} no varían con el aumento de la relación C_t/C_0 (la variación se encuentra dentro del error experimental); pero sí se observa un aumento en el valor de N_0 . Esto se debe a que a medida que el tiempo transcurre, la masa de sorbato unido al sorbente por unidad de volumen de lecho aumenta progresivamente.

El ajuste adecuado al modelo permitiría escalar la columna a alturas mayores esperando un comportamiento de la curva de quiebre similar al obtenido a partir de los experimentos realizados.

Adicionalmente se calculó la altura mínima de lecho Z_0 . Como se describió anteriormente, esta puede estimarse a través de la Ecuación 45:

$$Z_0 = \frac{v}{k_{BDST}N_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)$$

Donde se consideró C_b como 5 mg L⁻¹. El valor obtenido fue de 1,7 cm, un valor menor al utilizado en la columna más corta.

4.1.5.2. Estudio de desorción en columna

Luego de realizado el ciclo de sorción-desorción, se obtuvo el perfil de elución mostrado en la Figura 42. A partir del mismo se calculó la masa sorbida y posteriormente el porcentaje de desorción obteniéndose un porcentaje remoción de 26%. Este valor bajo de desorción implica una fuerte unión del sorbato al sorbente lo cual apoya un mecanismo de sorción química. Al no lograrse una buena desorción, este tipo de columnas no podrían reutilizarse en nuevos ciclos de sorción.

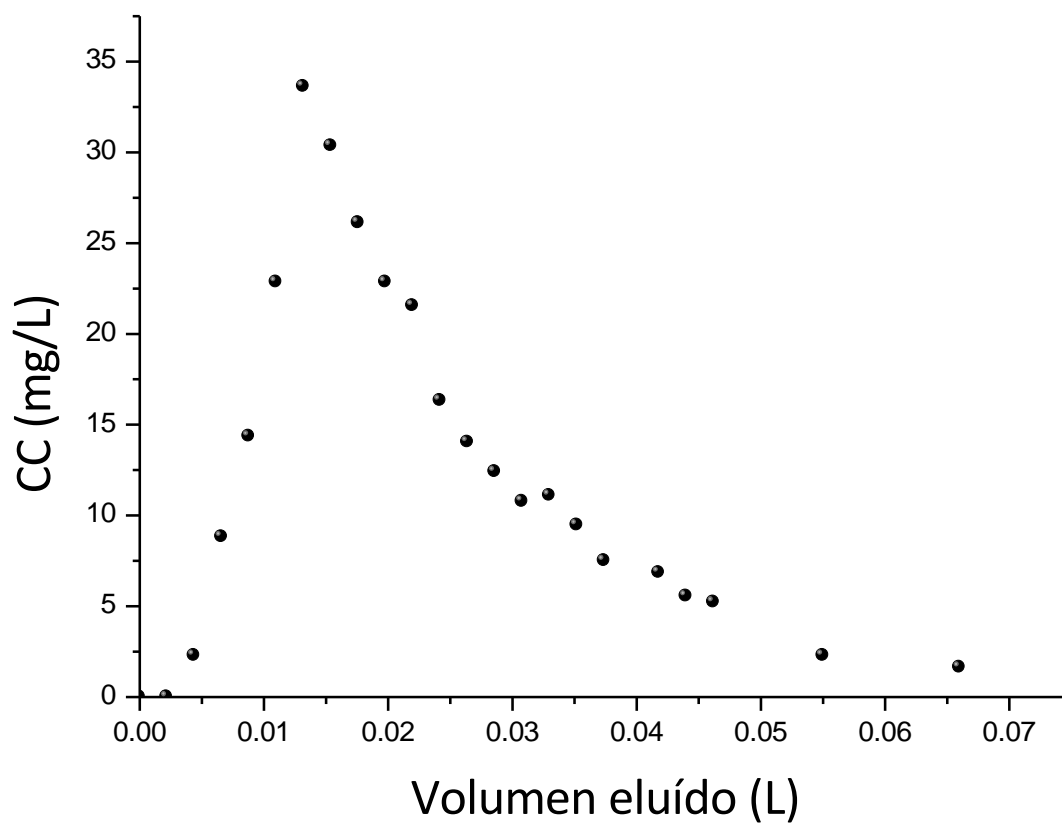


Figura 42. Desorción de la columna de gel agar-alga.

4.2. Resultados. Sorbente: Quitosano

4.2.1. Caracterización del material

4.2.1.1. Determinación del valor de pH en el punto de carga cero

El valor de pH_{pcc} observado fue de 6,3 indicando que a valores de pH < 6,3 la superficie del polímero se halla cargada positivamente por lo que a pH bajos es capaz de atraer especies cargadas negativamente de Mo(VI).

pH _i	ΔpH
5,20	1,15
6,00	0,40
6,80	-0,50
7,40	-1,10
8,00	-1,60

Tabla 25. Determinación del pH en el punto de carga cero.

Resultados. Quitosano.

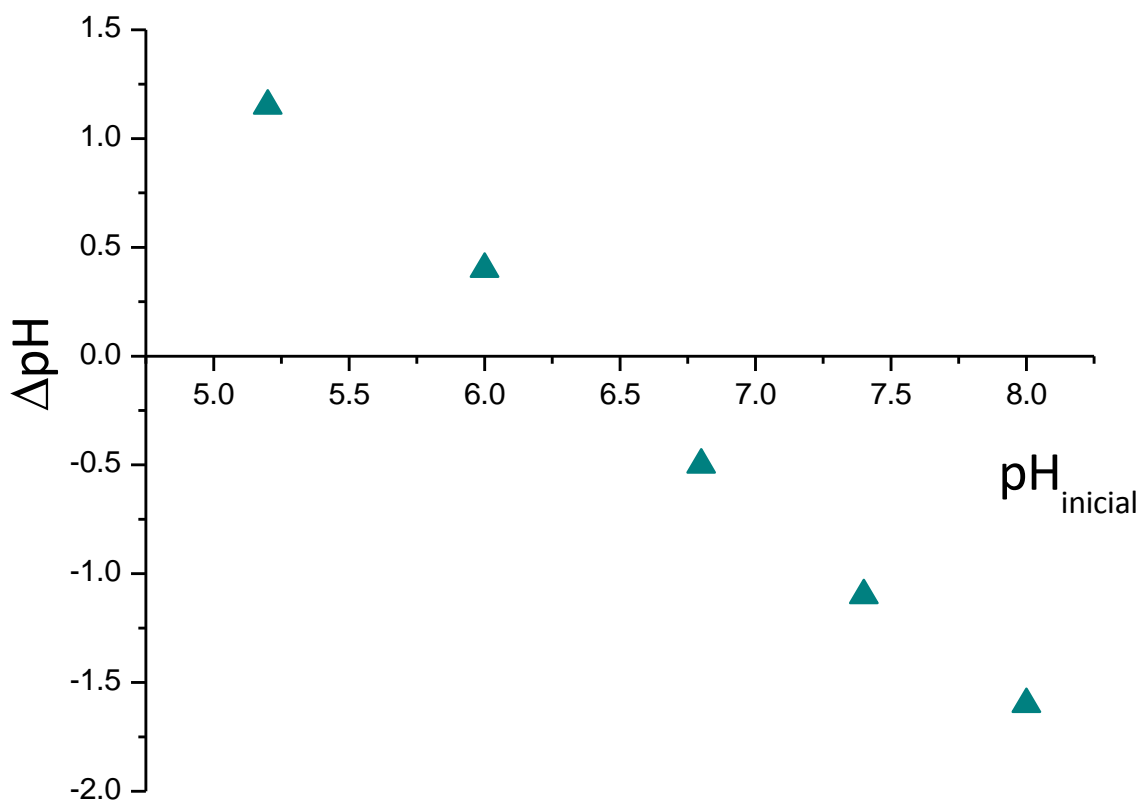


Figura 43. Determinación de pH en el punto de carga cero.

4.2.1.2. Caracterización superficial

Se recogieron imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) para el análisis superficial de las esferas de quitosano. Las imágenes se obtuvieron aplicando un voltaje de 5-15 kV con diferentes niveles de magnificación.

La imagen A muestra una de las esferas deshidratadas, mientras que en la imagen B se observa su superficie en más detalle. La superficie presenta relieves o surcos con forma lineal en su superficie. Luego de la exposición a iones de Mo(VI) (Imagen D) se observaron algunos cambios. Los surcos presentes en la imagen anterior parecen de menor longitud y con una distribución menos regular. Estos cambios podrían ser producidos como resultado de la sorción de los iones molibdato que produce rearrreglos sobre las cadenas de polisacáridos en la superficie de la sorbente en el proceso de sorción. Este tipo de cambios han sido observados en otros sistemas reportados en la literatura (118,137,138).

El análisis por EDS de la esferas de quitosano luego de la exposición a molibdato reveló una señal correspondiente a Mo k a 17,3 keV, confirmando la presencia de molibdeno unido a la superficie del polímero. Se realizó una cuantificación por EDS en tres puntos diferentes de la superficie de la esfera para determinar un contenido promedio de Mo; el mismo fue de 15,1% Mo. Este valor correspondería a una carga de molibdato de 252 mg g⁻¹, coincidiendo con el valor experimental obtenido de 255 mg g⁻¹ al preparar la muestra. El mapeo por EDS reveló una distribución de iones molibdato uniforme sobre la superficie de las esferas (Figura 45).

Resultados. Quitosano.

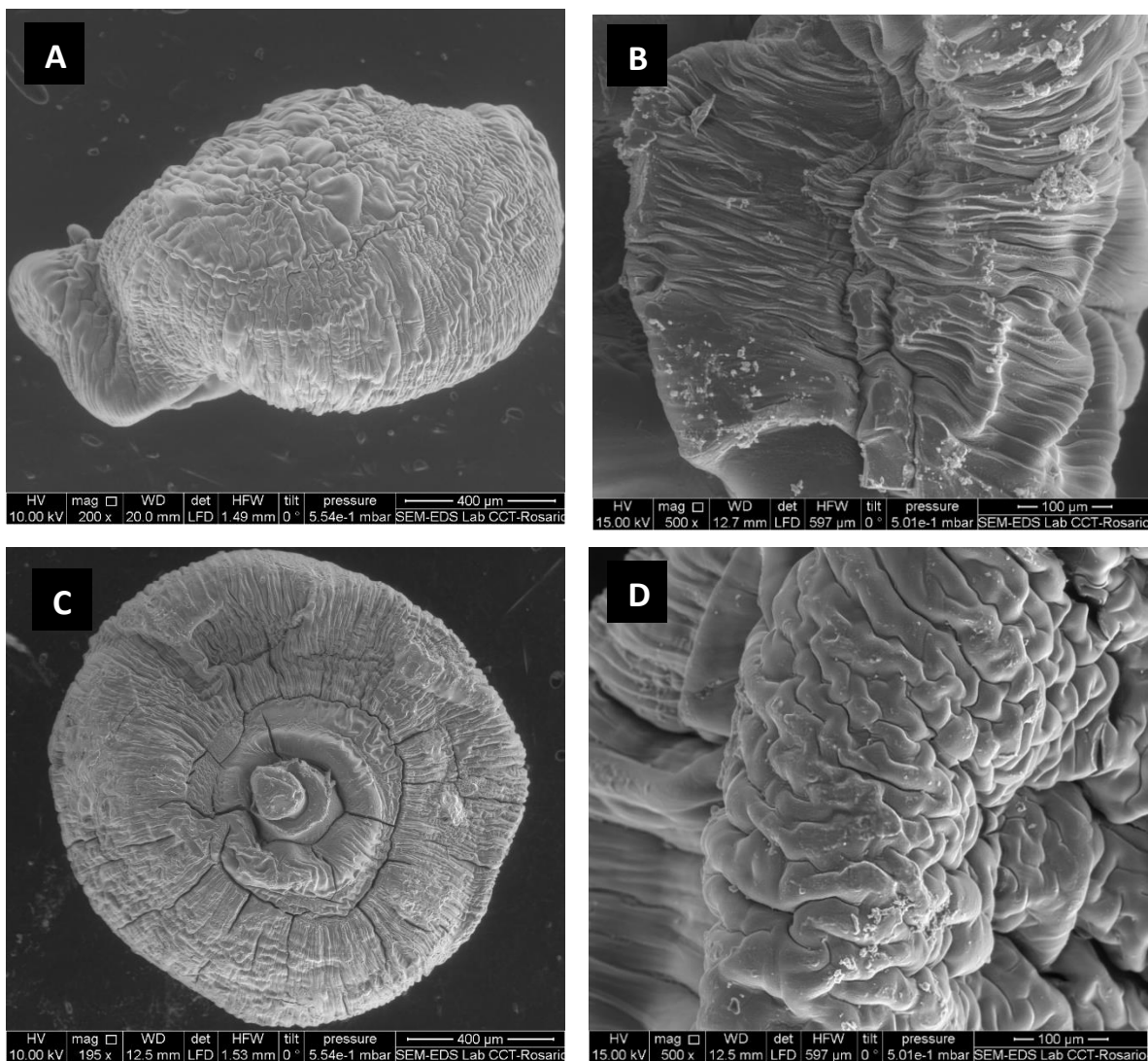


Figura 44. Imágenes MEB de esferas de quitosano. Antes de la sorción de Mo: **A=** HV 10,0KV y magnificación 200x; **B=** HV 15,0 KV y magnificación 500x. Luego de la sorción de Mo: **C=** HV 10,0 KV y magnificación 195x; **D=** HV 15,0 KV y magnificación 500x.

Resultados. Quitosano.

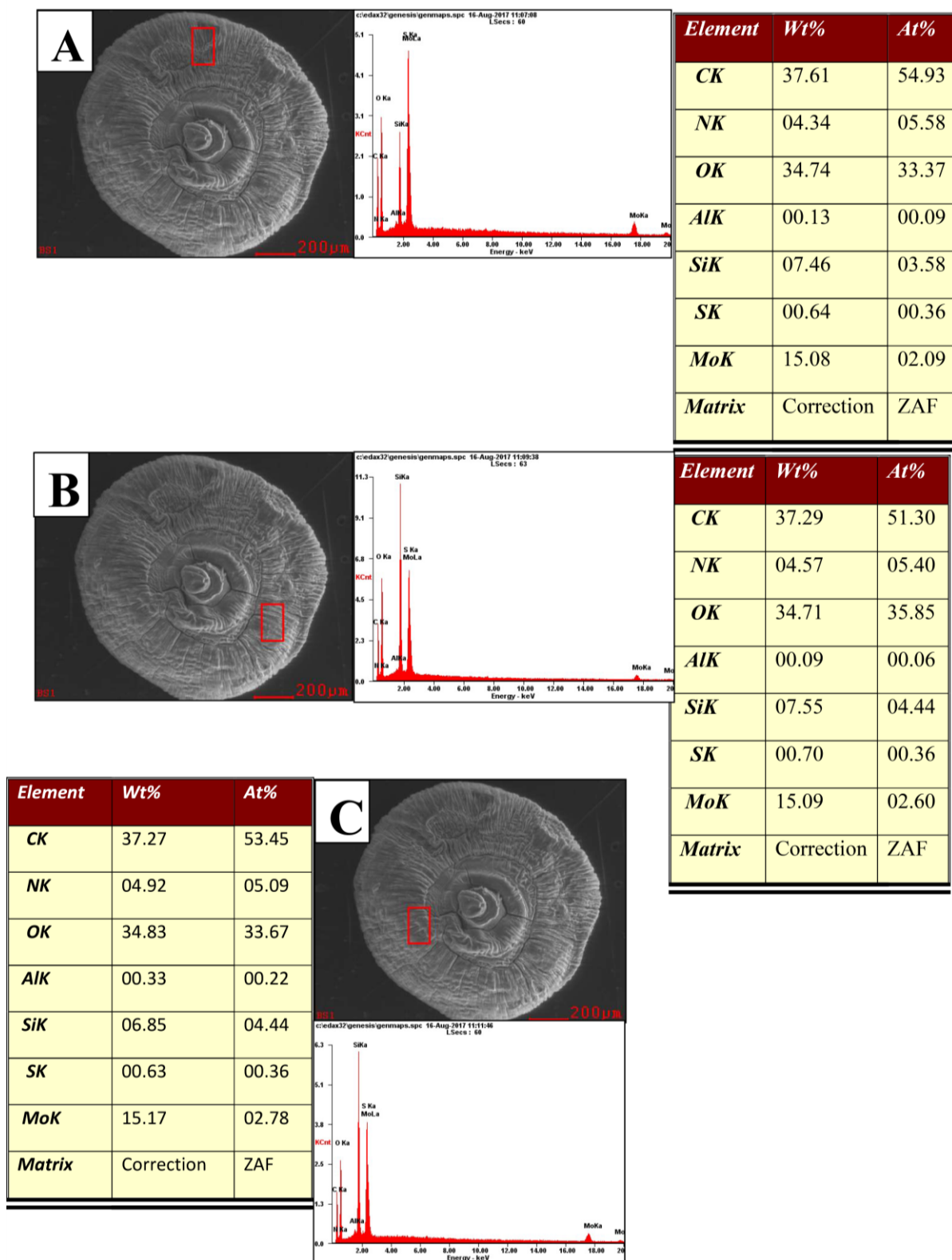


Figura 45. Análisis EDS de las esferas expuestas a Mo(VI).

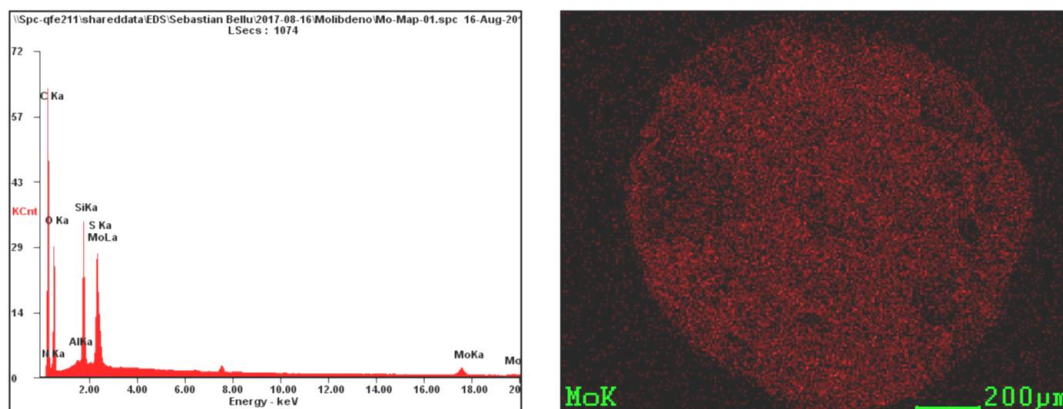


Figura 46. Análisis EDS de la muestra de quitosano tratada con Mo(VI).

4.2.1.3. Análisis termogravimétrico

En ambas muestras de esferas, tratadas con solución de Mo(VI) y sin tratamiento, se observó inicialmente una pérdida de agua. En la muestra sin Mo, este proceso ocurrió entre 100 y 200°C con una pérdida de masa de 19%, mientras que en la muestra tratada ocurrió en el rango de 100 a 210°C con una pérdida de masa del 17%. Posteriormente se observó otra etapa correspondiente a la descomposición del polímero. En la muestra sin Mo, este proceso ocurrió en el rango de 200 a 300°C con una pérdida de masa del 51%. En la muestra tratada se observó un comportamiento diferente, con una descomposición en el rango de 220 a 350°C con una pérdida de masa del 29%. Esto señalaría que la muestra expuesta a Mo presenta una mayor estabilidad térmica que la muestra sin tratamiento.

La diferencia del peso remanente que se observa entre ambas muestras (39% en la muestra tratada y 20% en la muestra sin tratamiento) puede explicarse debido a la presencia de Mo como molibdato de sodio en la muestra tratada. El residuo contendría 3,1595 mg de ion molibdato y la muestra habría contenido 13,7024 mg de quitosano, dando un valor de 231 mg de ion molibdato por gramo de quitosano. Este valor es consistente con el valor calculado de 255 mg de ion molibdato por gramo de quitosano obtenido a partir de las mediciones de Mo(VI) en el sobrenadante del lote.

Resultados. Quitosano.

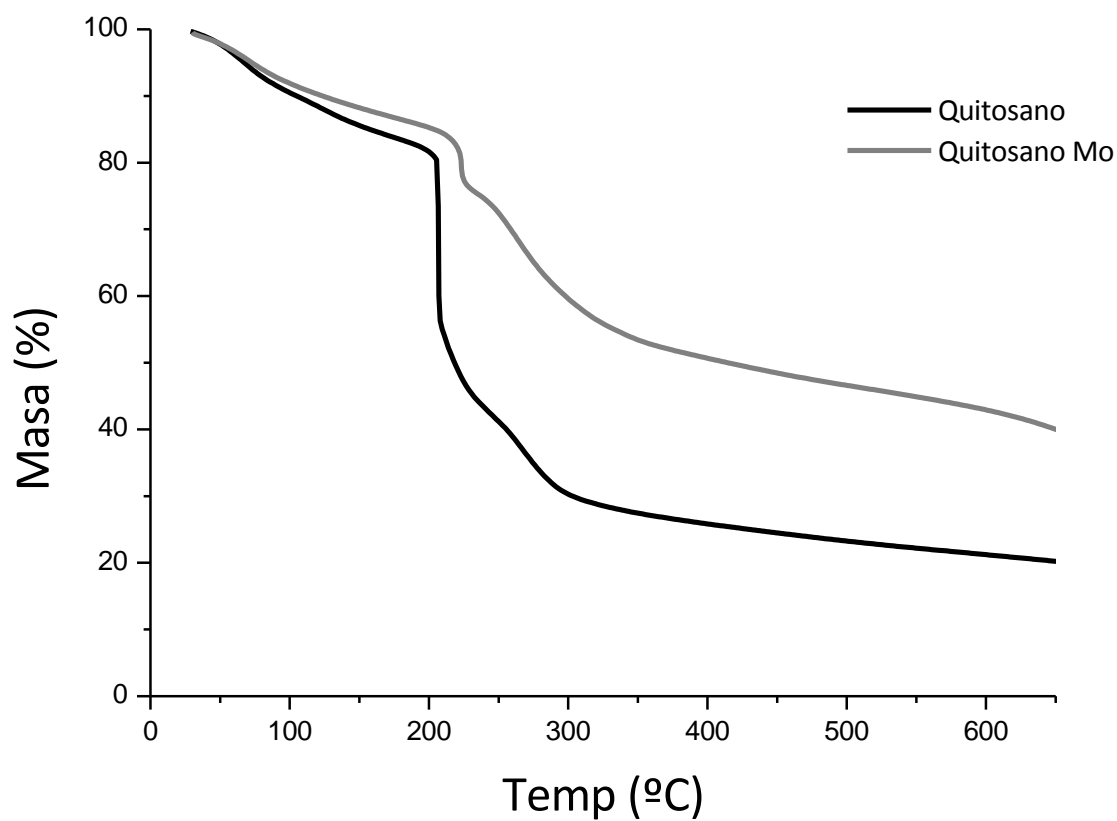


Figura 47. Análisis termogravimétrico de muestras de quitosano antes y despues de tratar con Mo(VI).

4.2.1.4. Análisis FTIR

Se recolectaron espectros a partir de una muestra preparada en pastilla de CsI para verificar la presencia de bandas en una zona del rango de números de onda menores. En los espectros realizados de 200 a 500 cm^{-1} no se observó la presencia de la banda de estiramiento Mo-N, que de estar presente este enlace, debería aparecer a 470 cm^{-1} (124). Esto descartaría la posibilidad de que los iones de Mo(VI) se uniesen al polímero a través de un enlace covalente entre el metal y átomos de N.

En el rango de 450 a 4000 cm^{-1} se observaron múltiples bandas de diferente intensidad. La banda observada alrededor de 3400 cm^{-1} , presente en ambas muestras estudiadas, se asignó al estiramiento del enlace O-H presente en el polímero y en posibles moléculas de aguas que podrían estar presentes (139). Esta banda mostró una intensidad mayor y se ensanchó en la muestra tratada con Mo(VI). La banda asignada a la vibración C-O alrededor de 1100 cm^{-1} presentó una intensidad mayor luego del tratamiento con Mo(VI).

Se observó una banda a 2924 cm^{-1} , más visible en la muestra sin tratamiento, que se asignó a la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H del polisacárido (139).

Se observó una banda cerca de 900 cm^{-1} que aumentó considerablemente su intensidad y se asignó al estiramiento del enlace Mo=O. La banda correspondiente al estiramiento del enlace Mo-O (alrededor de 540 cm^{-1}), se encontraría solapada con bandas de gran intensidad presentes en el sorbente (124). Se observó una banda de baja intensidad a 838 cm^{-1} que se asignó a la señal de Mo-O-Mo.

Los cambios observados sugerirían que los grupos hidroxilo del polímero podrían estar involucrados en la unión de los iones molibdato a su superficie. Como se mencionó anteriormente, la coordinación de aniones molibdato con grupos hidroxilo en azúcares se ha reportado previamente en literatura (125,126). Los grupos amino que se encuentran

Resultados. Qitosano.

libres de grupos acetilo se encuentran protonados en las condiciones de pH (2,7) de trabajo por lo que su capacidad de coordinación no estaría disponible. Sin embargo, la carga positiva producto de la protonación podría favorecer la unión de los aniones heptamolibdato a través de atracciones electrostáticas.

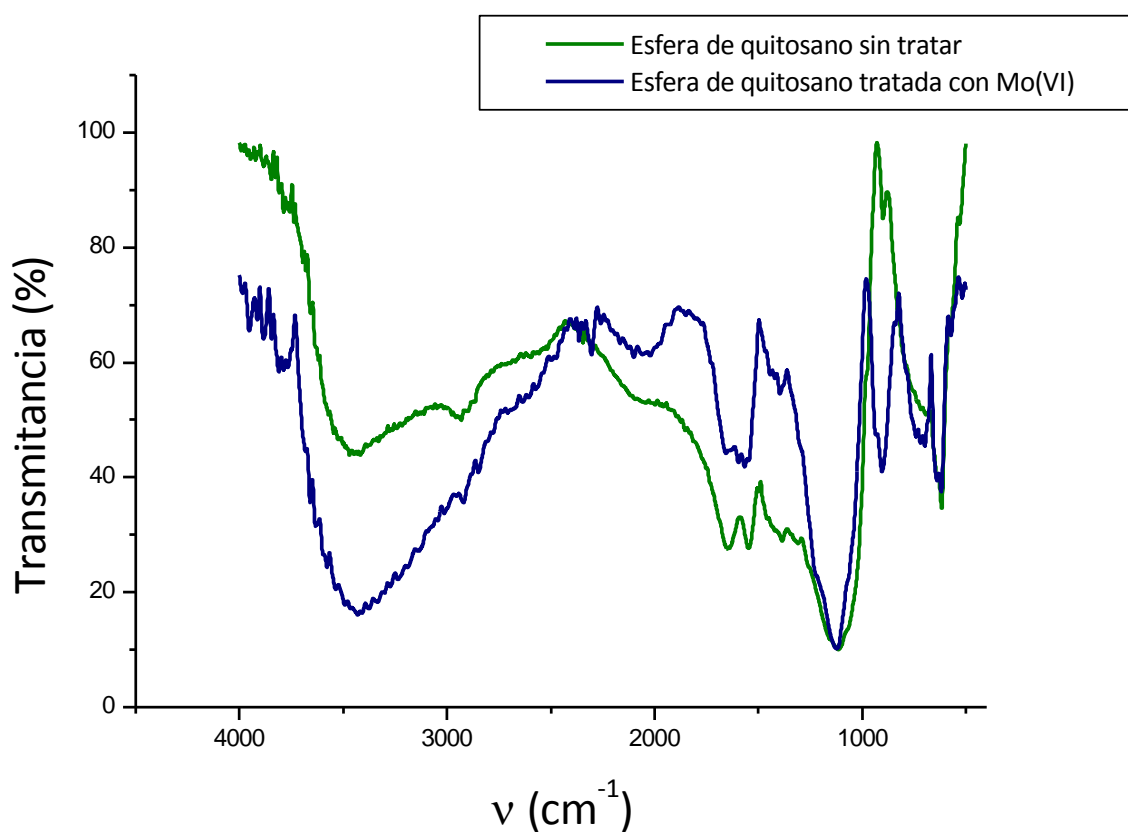


Figura 48. Espectro FTIR de las esferas de quitosano antes y luego de la exposición a Mo(VI).

Resultados. Quitosano.

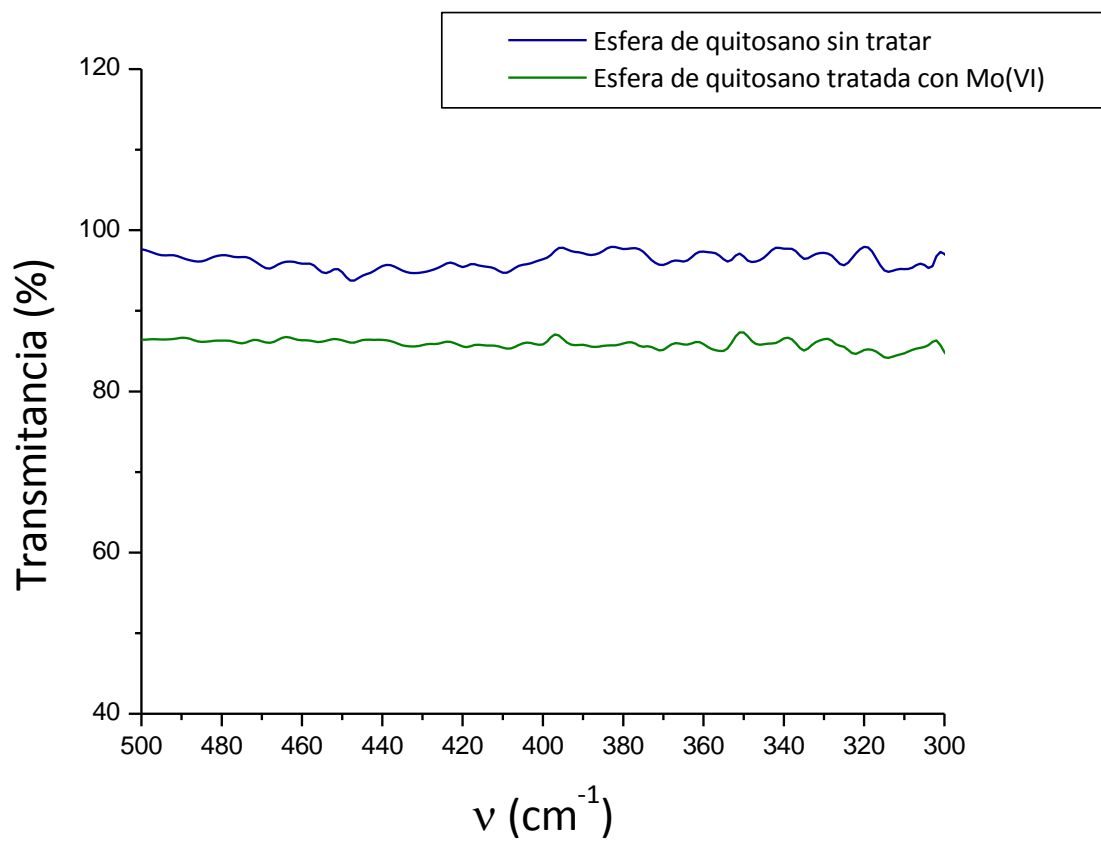


Figura 49. Espectro FTIR de las esferas de quitosano.

4.2.1.5. Determinación de grado de acetilación

El grado de acetilación del polímero se determinó inicialmente a partir de espectros de infrarrojo realizando una derivada primera según el método descripto por Beil (115).

Se determinaron los valores de la derivada primera del espectro a 1383 cm^{-1} (MB1), 1327 cm^{-1} (MB2) y 1163 cm^{-1} (RB); donde MB1 y MB2 son las bandas de deformación CH- y amida III respectivamente. Estas bandas pueden utilizarse como sondas para la determinación del grado de acetilación de quitosano. RB es la banda de estiramiento del puente oxígeno a 1163 cm^{-1} y al ser independiente del grado de acetilación es útil como una banda de referencia.

Según Beil(115):

$$\left(\frac{MB1+MB2}{RB}\right) = 0,0156 DA + 0,487\% \quad \text{Ecuación 54}$$

Reemplazando se llega a:

$$\left(\frac{0,2071+0,2012}{0,4248}\right) = 0,0156 DA + 0,487\% \quad \text{Ecuación 55}$$

El grado de acetilación del quitosano resultó 30% (Grado de desacetilación 70%).

Adicionalmente se determinó el grado de acetilación por una metodología basada en espectros de ^1H RMN descripto por Abdou et al. Esta metodología para determinar el grado de acetilación en quitosano resulta más confiable que la determinación a través de espectros de infrarrojo (116).

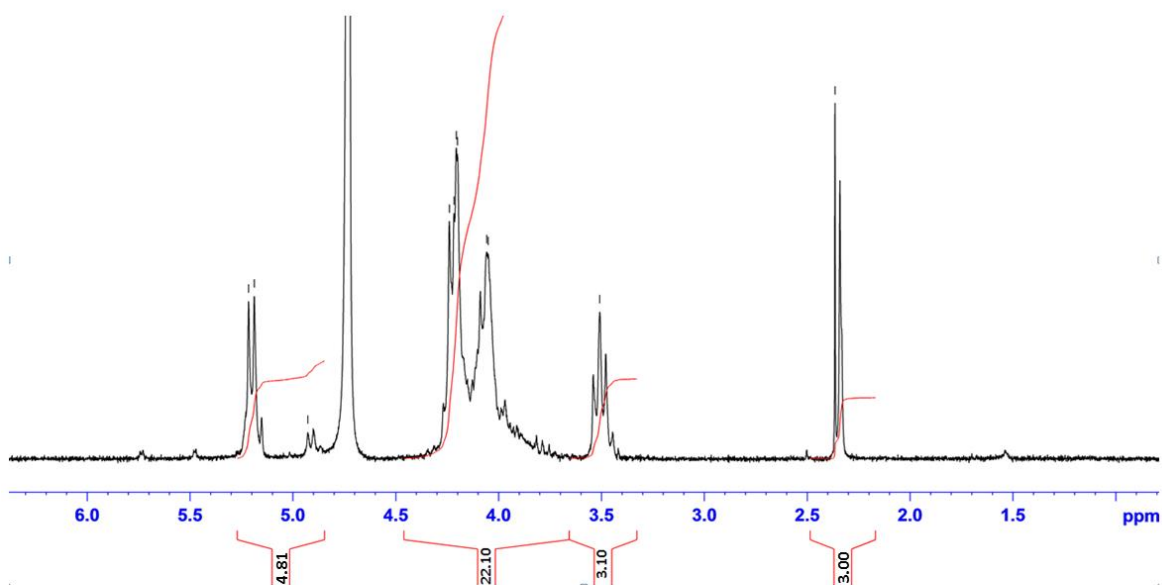


Figura 50. Espectro de ¹H RMN del polímero.

$$DDA\% = \left(1 - \frac{\frac{1}{3} \times 3}{\frac{1}{6} \times (22,1 + 3,1)} \right) \times 100$$

Ecuación 56

El valor de DDA% obtenido fue de 76,2%.

4.2.1.6. Determinación del peso molecular del polímero por medidas de viscosidad

Al graficar los valores de $[\ln(t/t_0)]/C$ vs C y $[(t-t_0)/t_0]$ vs C se obtuvieron los siguientes gráficos con sus correspondientes parámetros:

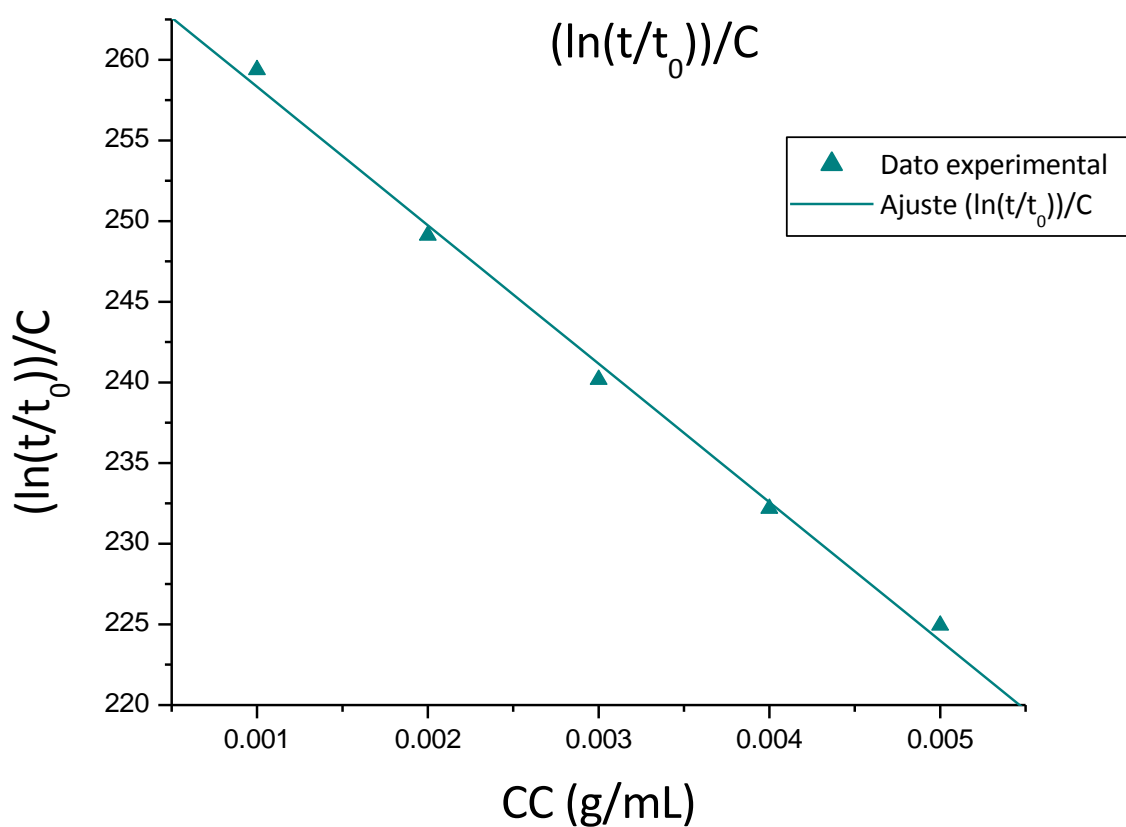


Figura 51. Gráfica $[\ln(t/t_0)]/C$ vs C .

Valores de ajuste	
Pendiente	-8600 ± 500
Valor de Y cuando X=0.0	267 ± 2
Valor de X cuando Y=0.0	0,03110
Bondad del ajuste	
R ²	0,9538
Sy.x	2,868

Tabla 26. Valores de ajuste I.

De donde se concluye que $[\eta]$: 267

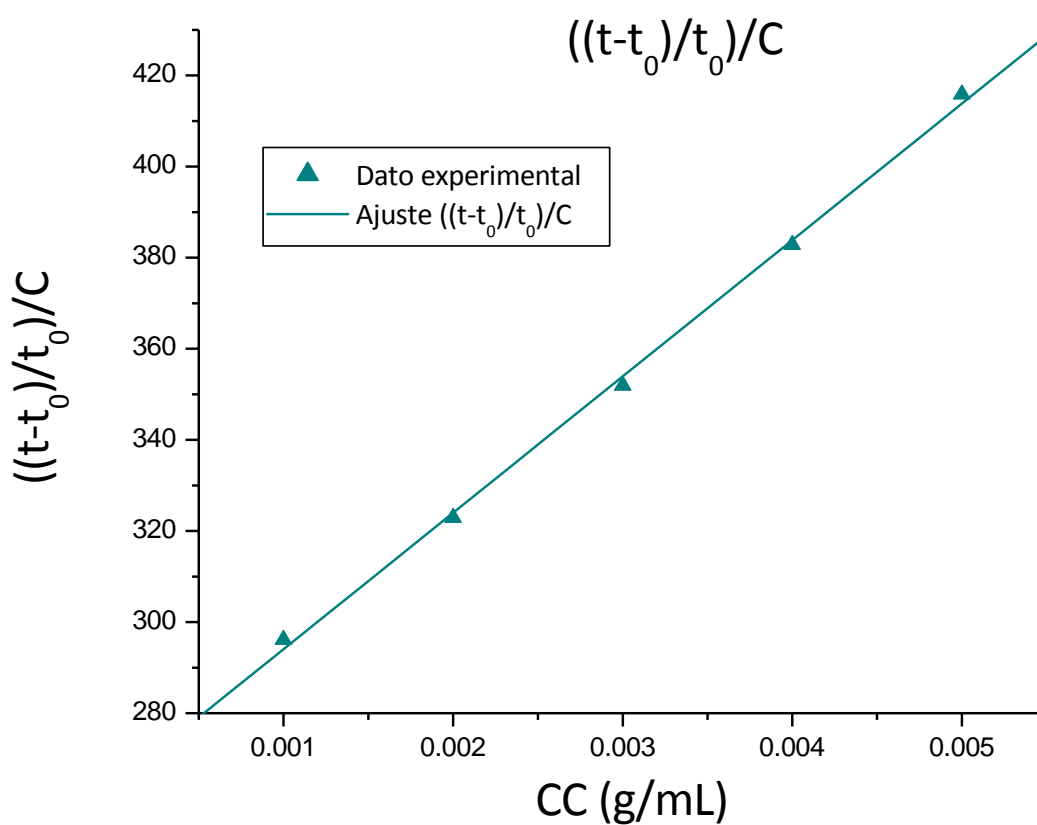


Figura 52. Gráfica $[(t-t_0)/t_0]$ vs C.

Resultados. Quitosano.

<u>Valores de ajuste</u>	
Pendiente	30000 ± 1000
Valor de Y cuando X=0.0	264 ± 4
Valor de X cuando Y=0.0	-0,008822
<u>Bondad del ajuste</u>	
R²	0,9831
Sy.x	5,966

Tabla 27. Valores de ajuste II.

De donde se concluye que $[\eta]$: 264

Utilizando la ecuación de Mark-Houwink- Sakurada-Staudinger:

$$[\eta] = K * [M]^a \quad \text{Ecuación 57}$$

Donde K: $1,81 \cdot 10^{-3}$ y a: 0,93 para quitosano de acuerdo a literatura (140).

Despejando el valor de $[M]$ se obtuvo un valor de masa molar de $3,6 \cdot 10^5$ Da.

4.2.2. Diseño experimental. Screening o cribado/tamizado y optimización del proceso de sorción

Para determinar cuáles factores afectan significativamente el proceso de sorción se aplicó un diseño experimental del tipo Plackett-Burman. Para el análisis de los datos se utilizó el programa Design-Expert 6.0.10.

Ensayo	pH	t (min)	T (°C)	Número esferas	%Remoción
1	1	60	20	5	3,94243
2	12	1	20	5	0
3	12	60	60	5	1,59033
4	1	1	60	50	16,487
5	12	60	20	50	2,18511
6	12	60	20	50	1,40108
7	1	60	60	50	41,8257
8	1	60	60	5	23,1107
9	12	1	60	5	8,88995
10	1	1	20	5	0
11	1	1	20	50	12,1613
12	12	1	60	50	19,2176

Tabla 28. Diseño Plackett-Burman para el screening o cribado.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Valor de F	Prob > F
Modelo	1324,46	4	331,12	5,44	0,0259
<i>pH</i>	343,93	1	343,93	5,65	0,0491
<i>Tiempo</i>	24,94	1	24,94	0,41	0,5424
<i>Temperatura</i>	696,64	1	696,64	11,45	0,0117
<i>Número de esferas</i>	258,95	1	258,95	4,26	0,0780
Residual	425,94	7	60,85		
<i>Falta de ajuste</i>	425,63	6	70,94	230,81	0,0503
<i>Error puro</i>	0,31	1	0,31		
Cor Total	1750,40	11			

GL: Grados de Libertad

Tabla 29. Tabla ANOVA del Screening.

Los resultados obtenidos sugirieron que de los 4 factores estudiados (pH, tiempo, temperatura y número de esferas), sólo pH y temperatura afectaron de forma significativa a la respuesta estudiada.

Se planteó luego un diseño central compuesto para hallar las condiciones experimentales donde se obtuviera la mayor remoción de Mo(VI). Se decidió incluir el factor masa (número de esferas) a pesar de no haber resultado significativo en el screening debido a que esta variable resulta relevante desde un punto de vista químico. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas:

pH	Temperatura (°C)	Número de esferas	Respuesta: % remoción
5,00	50,0	65	28,2097
3,50	40,0	43	66,5379
6,02	40,0	43	19,4147
0,98	40,0	43	30,7531
5,00	50,0	20	9,56865
3,50	40,0	5	24,1272
2,00	50,0	20	50,5063
5,00	30,0	65	33,5257
3,50	23,0	43	67,7764
5,00	30,0	20	23,8902
2,00	50,0	65	58,6675
3,50	40,0	43	64,5646
3,50	40,0	43	58,1162
2,00	30,0	20	63,9328
3,50	57,0	43	47,9789
2,00	30,0	65	84,52
3,50	40,0	80	79,0178

Tabla 30. Diseño Central Compuesto para la optimización.

Resultados. Qitosano.

Fuente	SC	GL	CM	F	P
Modelo	6556,95	4	1639,24	12,55	0,0003
<i>pH</i>	2411,36	1	2411,36	18,46	0,0010
<i>Temperatura</i>	622,62	1	622,62	4,77	0,0496
<i>Esferas</i>	1633,05	1	1633,05	12,50	0,0041
<i>pH²</i>	1889,91	1	1889,91	14,47	0,0025
Residuos	1567,38	12	130,62		
<i>Falta de ajuste</i>	1528,58	10	152,86	7,88	0,1178
<i>Error</i>	38,80	2	19,40		
Total	8124,33	16			

Tabla 31. ANOVA de la Optimización.

Con los resultados obtenidos se obtuvo también una ecuación que permite predecir la remoción (respuesta) en función de los factores estudiados (pH, temperatura y número de esferas):

$$\% \text{ Remoción: } 29,17219 + 28,61138 * \text{pH} - 0,67521 * T + 0,48601 * \text{Esferas} - 5,35285 * \text{pH}^2$$

Ecuación 58

Las condiciones óptimas de remoción obtenidas fueron pH 2,7, un número de esferas de 65 (el máximo planteado dentro del rango de trabajo) y una temperatura de 30°C (la mínima temperatura planteada dentro del rango de trabajo).

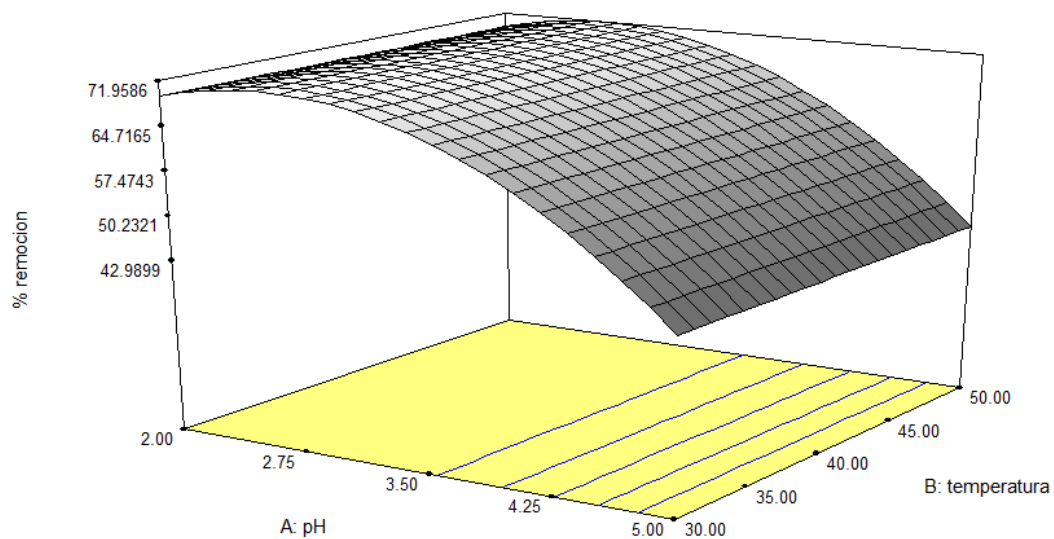


Figura 53. Superficie de respuesta obtenida a partir del diseño (I).

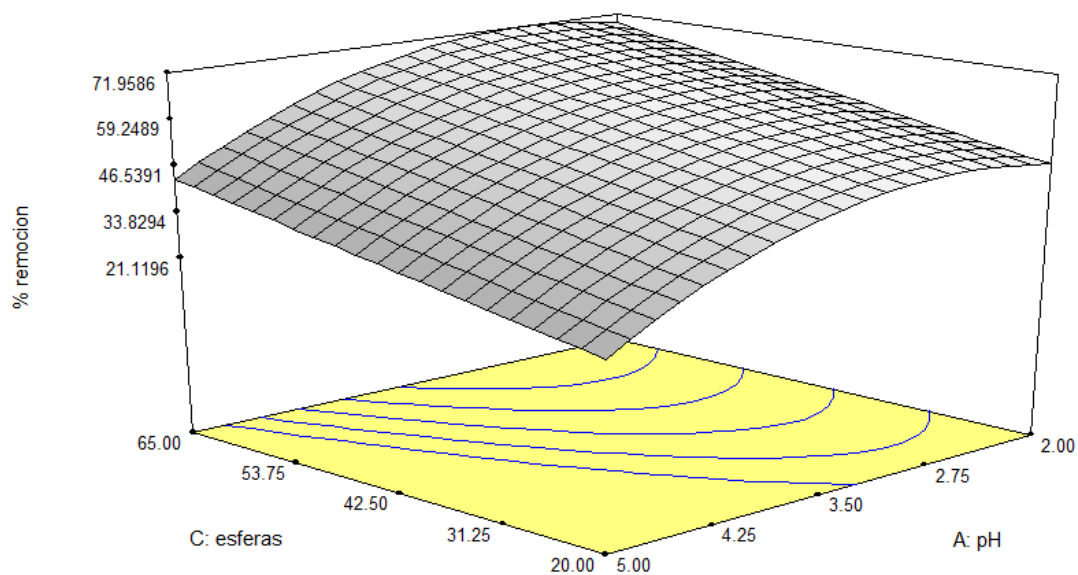


Figura 54. Superficie de respuesta obtenida a partir del diseño (II).

4.2.3. Experimentos cinéticos

Los resultados de los experimentos cinéticos a 20°C, 30°C y 40°C junto con sus ajustes a los modelos de Pseudo primer y Pseudo segundo orden se muestran a continuación:

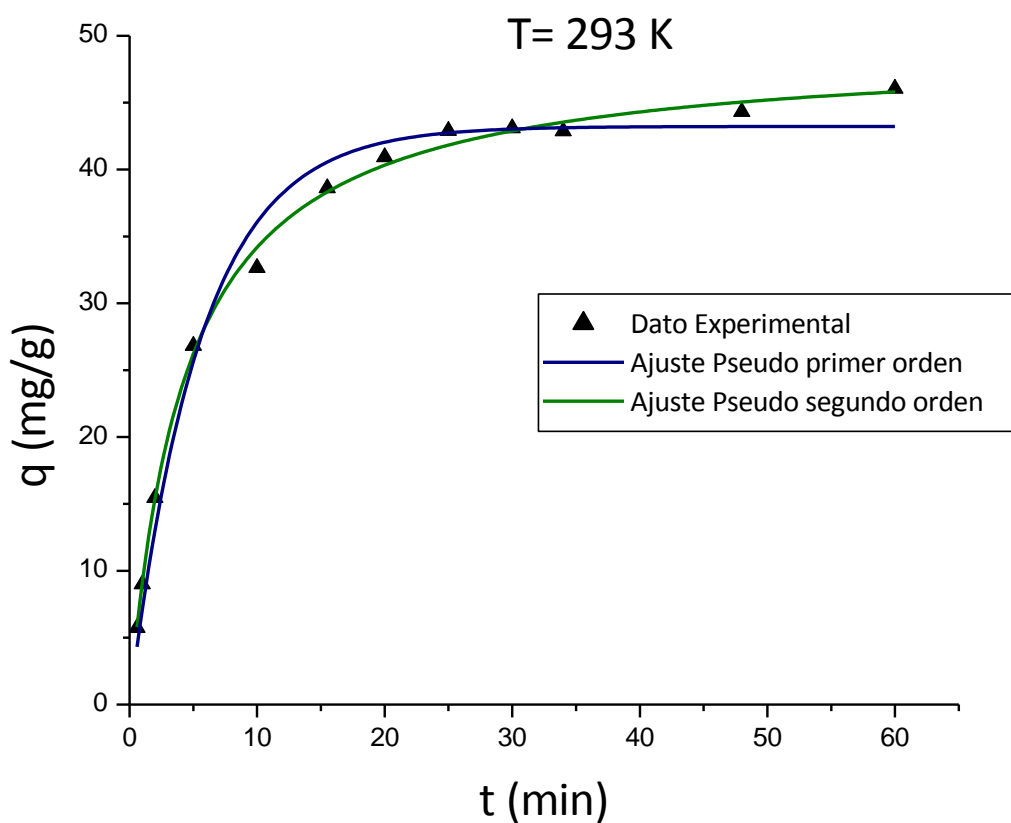


Figura 55. Cinética a 20°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden.

Dosis: 5,4g L⁻¹ de polímero, [MoO₄²⁻]₀: 2,02mM y pH 2,7.

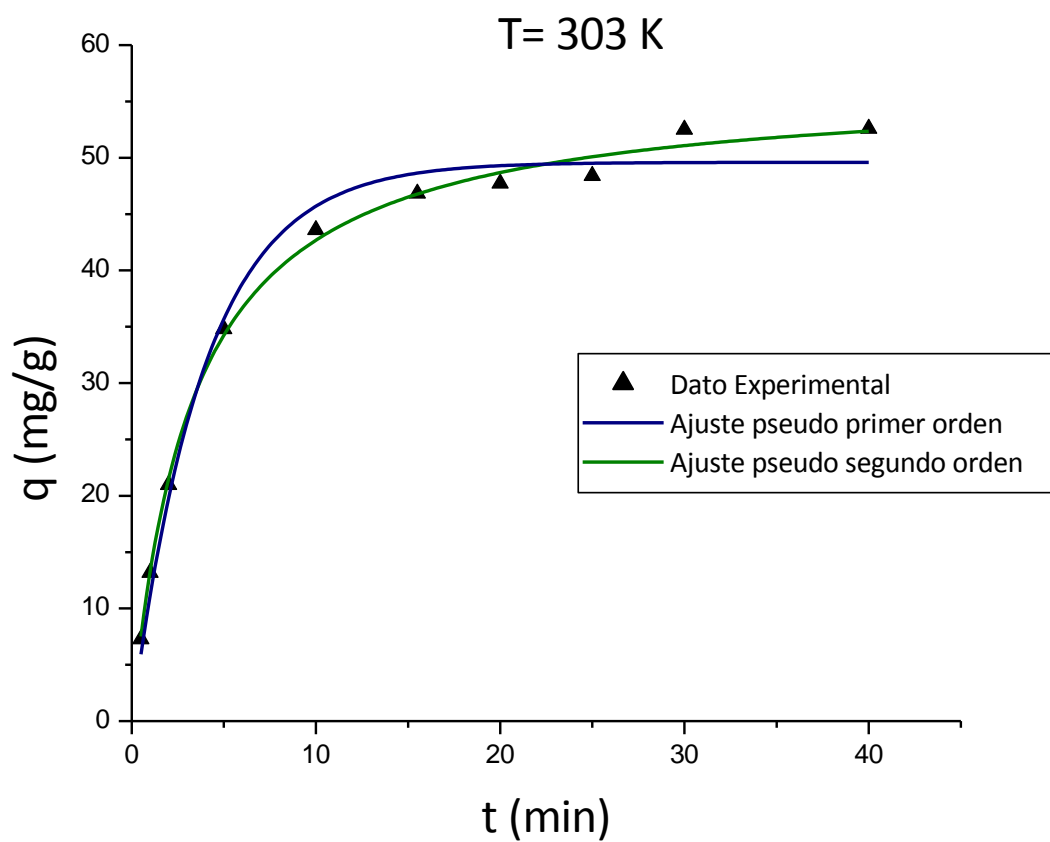


Figura 56. Cinética a 30°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden

Dosis: $5,4 \text{ g L}^{-1}$ de polímero, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0$: 2,02mM y pH 2,7.

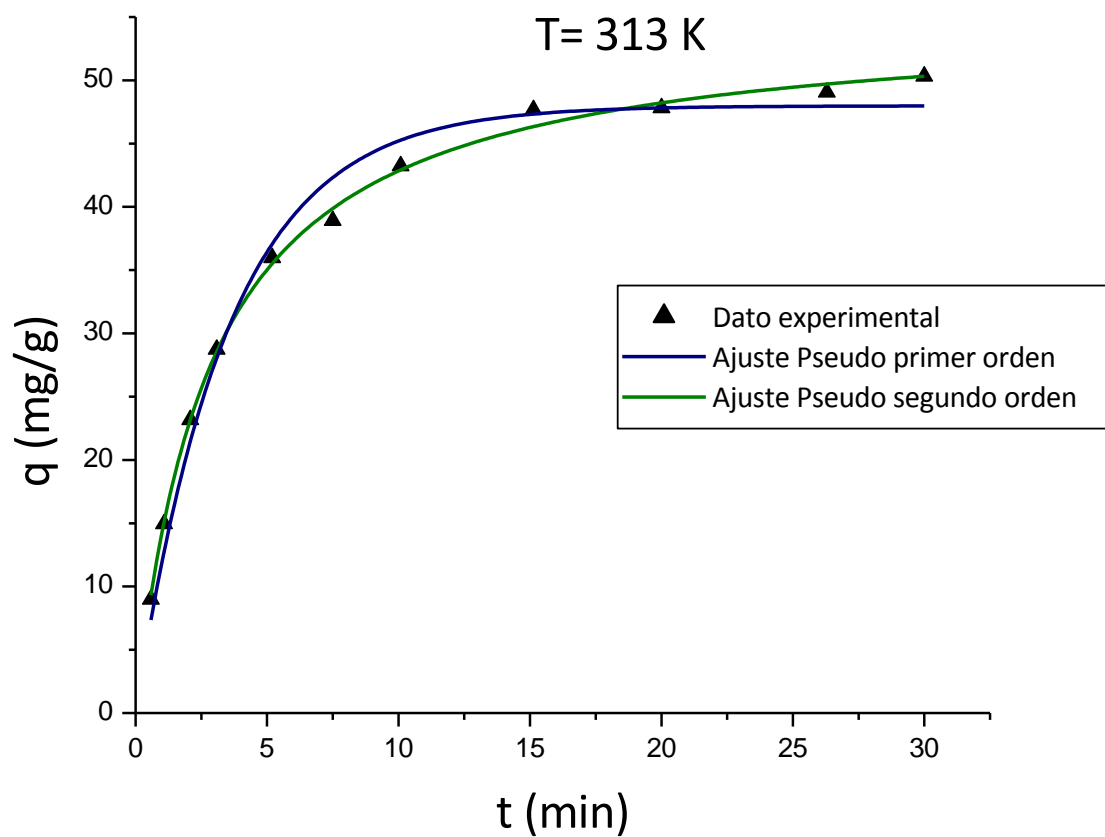


Figura 57. Cinética a 40°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden

Dosis: 5,4g L⁻¹ de polímero, [MoO₄²⁻]₀: 2,02mM y pH 2,7.

	20°C	30°C	40°C
$k_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$0,0046 \pm 0,0006$	$0,0054 \pm 0,0008$	$0,0063 \pm 0,0006$
$q_e(\text{mg/g})$	49 ± 4	57 ± 6	55 ± 3
R^2	0,9977	0,9971	0,9982

Tabla 32. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden a 20°C, 30°C y 40°C.

	20°C	30°C	40°C
$k_1(\text{min}^{-1})$	$0,18 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$
$q_e(\text{mg/g})$	$43,2 \pm 0,8$	50 ± 1	$48,0 \pm 0,9$
R^2	0,9835	0,9856	0,9835

Tabla 33. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-primer orden a 20°C, 30°C y 40°C.

Resultados. Quitosano.

A partir de los gráficos de los datos, sus ajustes y los valores de R^2 puede observarse que los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden describen adecuadamente el comportamiento de los datos, pero el modelo de pseudo segundo orden lo hace de manera más satisfactoria. El ajuste de los datos con el modelo de Webber y Morris se muestra en las Figuras 58 a 60. Al graficar el valor de q contra $t^{0,5}$ a 20°C se observan tres segmentos diferenciados; el primero podría atribuirse a la difusión del sorbato hacia los poros internos del sorbente. El siguiente correspondería a la difusión dentro de la partícula sumado a la unión al sitio activo. El tercer segmento representa la llegada al estado de equilibrio final (128). El ajuste no lineal de los datos experimentales con el modelo difusional se aleja apreciablemente de los datos experimentales; lo cual se refleja en los valores de R^2 y las diferencias observadas entre la curva modelada y los datos experimentales.

	20°C	30°C	40°C
k_d (g mg ⁻¹ min ^{-0,5})	7,6 ± 0,5	10,2 ± 0,6	11,2 ± 0,7
R^2	0,7530	0,7932	0,7180

Tabla 34. Parámetros cinéticos del modelo difusional de Weber-Morris a 20°C, 30°C y 40°C.

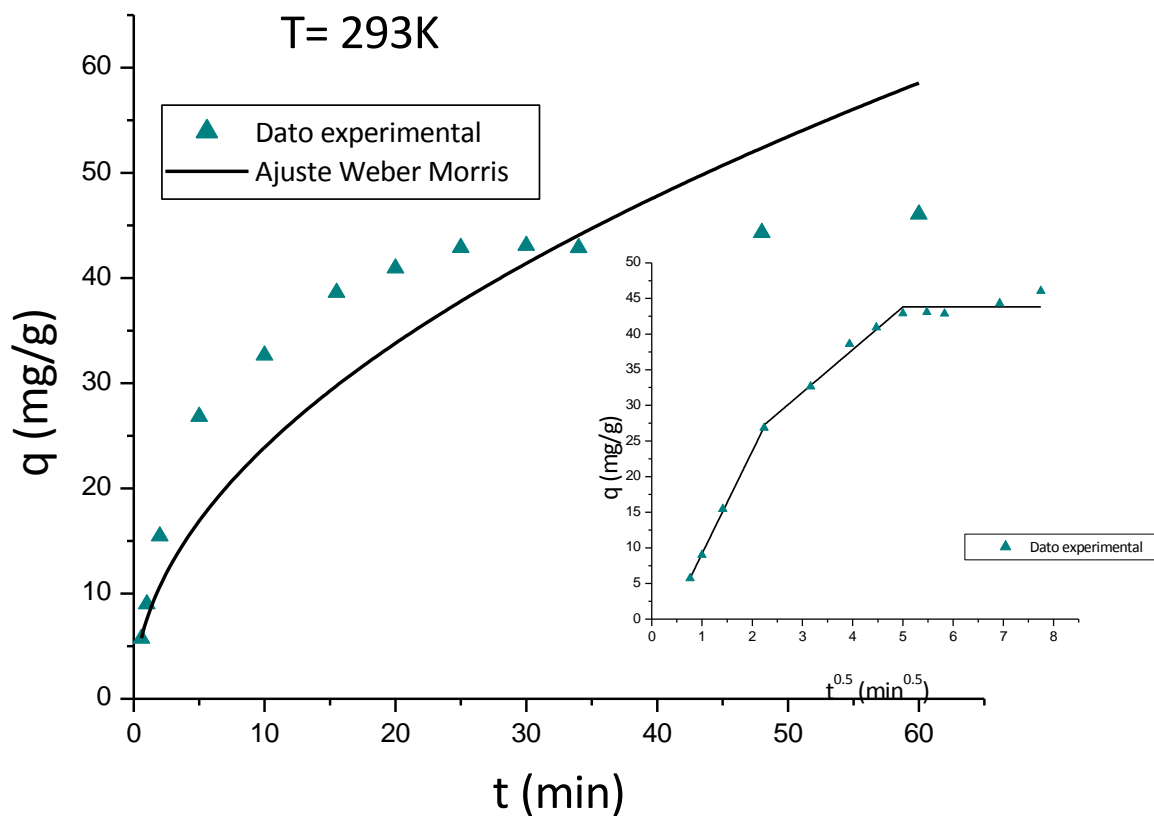


Figura 58. Cinética a 20°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris. Inserto:

Posibles etapas del proceso de sorción.

Dosis: 5,4g L⁻¹ de polímero, [MoO₄²⁻]₀: 2,0 mM y pH 2,7.

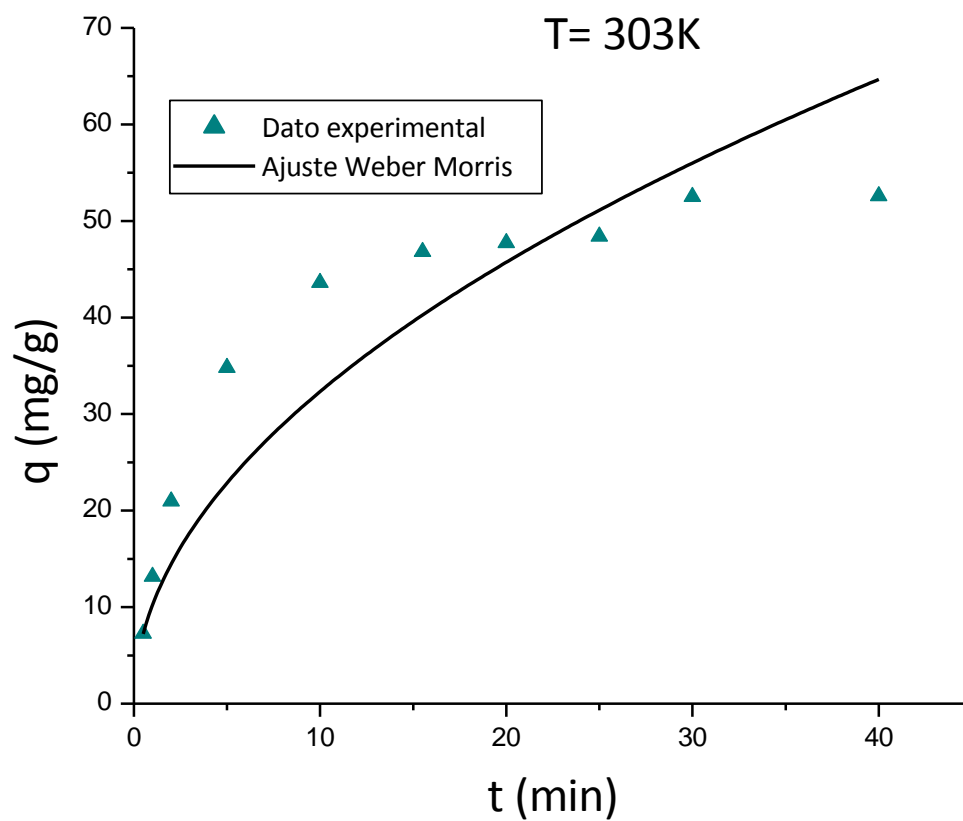


Figura 59. Cinética a 30°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.

Dosis: 5,4g L⁻¹ de polímero, [MoO₄²⁻]₀: 2,0 mM y pH 2,7.

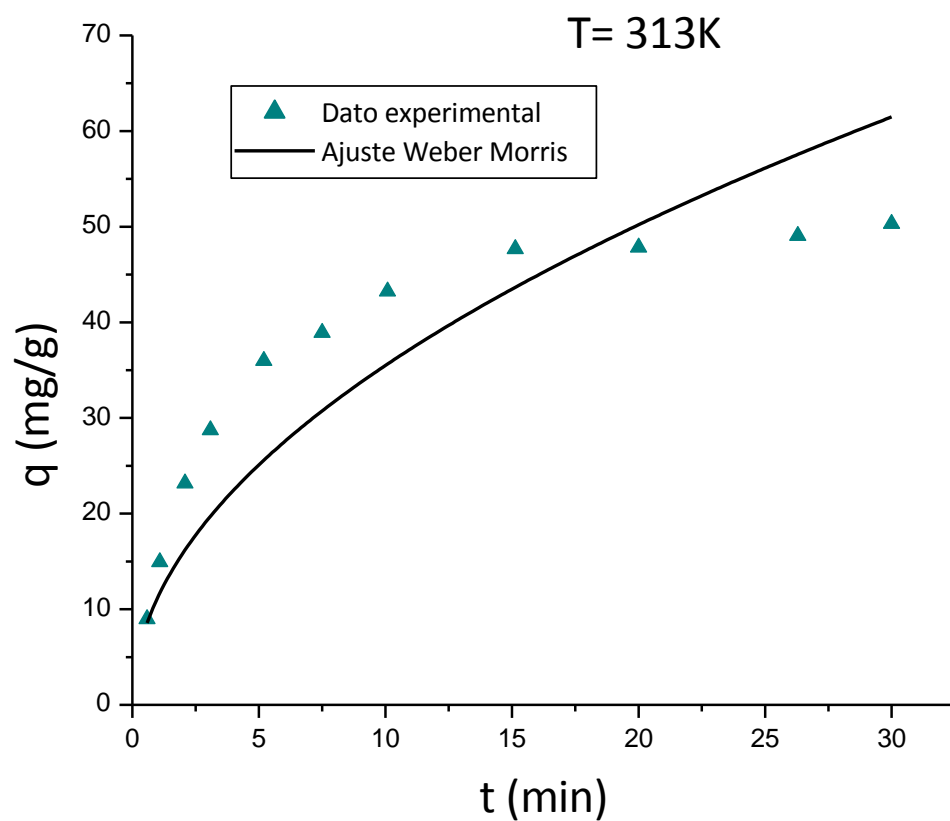


Figura 60. Cinética a 40°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.

Dosis: 5,4g L⁻¹ de polímero, [MoO₄²⁻]₀: 2,0 mM y pH 2,7.

4.2.3.1. Determinación de la energía de activación

A partir de los valores obtenidos de constantes de velocidad y la ecuación de Arrhenius puede construirse un gráfico de cuya pendiente puede calcularse la energía de activación.

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$$

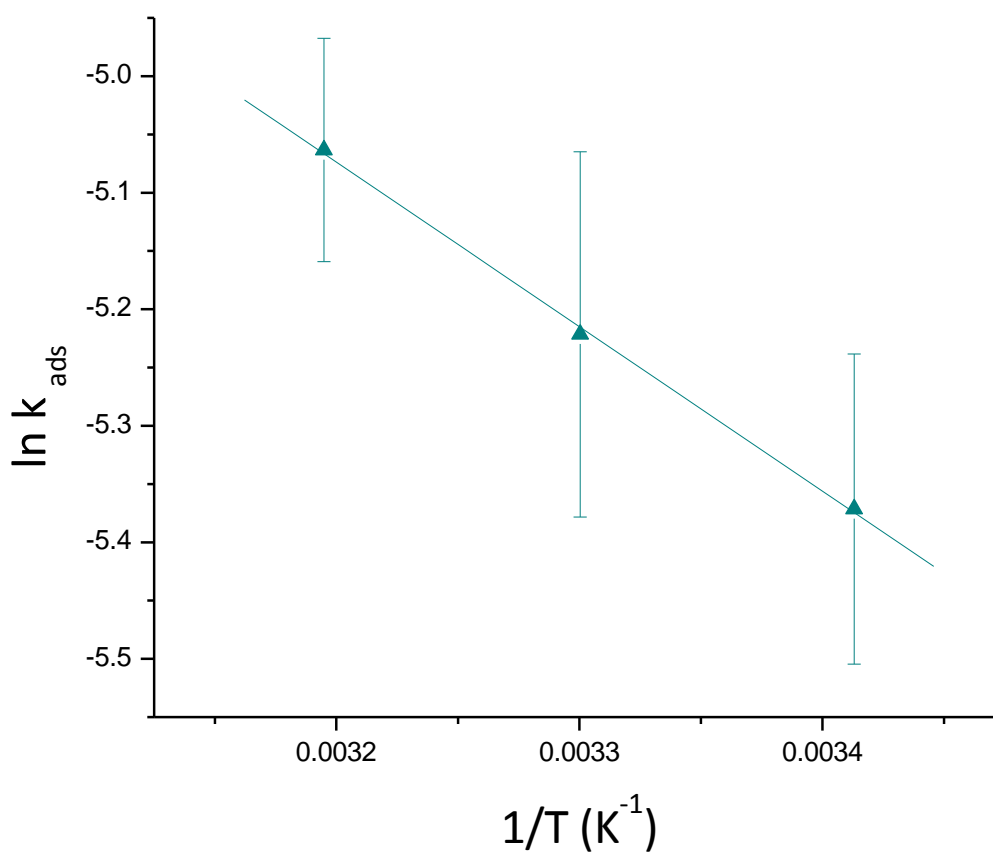


Figura 61. Gráfica de Arrhenius.

Resultados. Quitosano.

El valor de la pendiente del gráfico fue -1411. A partir del mismo se obtuvo un valor de E_a de + 12 kJ/mol. Los datos ajustaron con un R^2 de 0,9988. Como se discutió en la sección 4.1.3.1, el valor obtenido de energía de activación sugiere que el proceso de sorción del sistema se lleva a cabo por un mecanismo de sorción química.

4.2.4. Estudios termodinámicos

4.2.4.1. Isotermas de sorción

En la Tabla 35 se resumen los valores de los parámetros obtenidos al ajustar los datos a los cuatro modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich, D-R y Sips) para las 3 temperaturas estudiadas y los valores de R^2 obtenidos para cada uno de ellos. En las Figuras 62 a 64 se muestran las isotermas y los ajustes con los 3 modelos a las distintas temperaturas.

	20 °C	30 °C	40 °C
Modelo de Langmuir			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	260 ± 20	390 ± 70	500 ± 100
K_L (L mg ⁻¹)	0,0136 ± 0,0007	0,0062 ± 0,0007	0,0038 ± 0,0005
R^2	0,9957	0,9896	0,9896
Modelo de Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ⁿ	33 ± 6	18 ± 5	8 ± 3
1/n	0,32 ± 0,04	0,46 ± 0,05	0,60 ± 0,06
R^2	0,9397	0,9667	0,9617
Modelo de Dubinin-Radushkevich			
q_{DR} (mg g ⁻¹)	520 ± 50	1000 ± 100	1300 ± 200
K_{DR} o β (mol ² J ⁻²) x 10 ⁹	4,0 ± 0,4	5,4 ± 0,4	6,4 ± 0,5
E (kJ mol ⁻¹)	11,2 ± 0,1	9,62 ± 0,03	8,84 ± 0,02
R^2	0,9588	0,9777	0,9759
Modelo de Sips			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	245 ± 5	380 ± 50	380 ± 40
K_s (L mg ⁻¹) ^{-β_s}	0,006 ± 0,002	0,005 ± 0,003	0,0018 ± 0,0009
β_s	1,22 ± 0,07	1,1 ± 0,2	1,2 ± 0,1
R^2	0,9987	0,9898	0,9934

Tabla 35. Parámetros característicos de los diferentes modelos de isotermas y coeficiente de determinación (R^2).

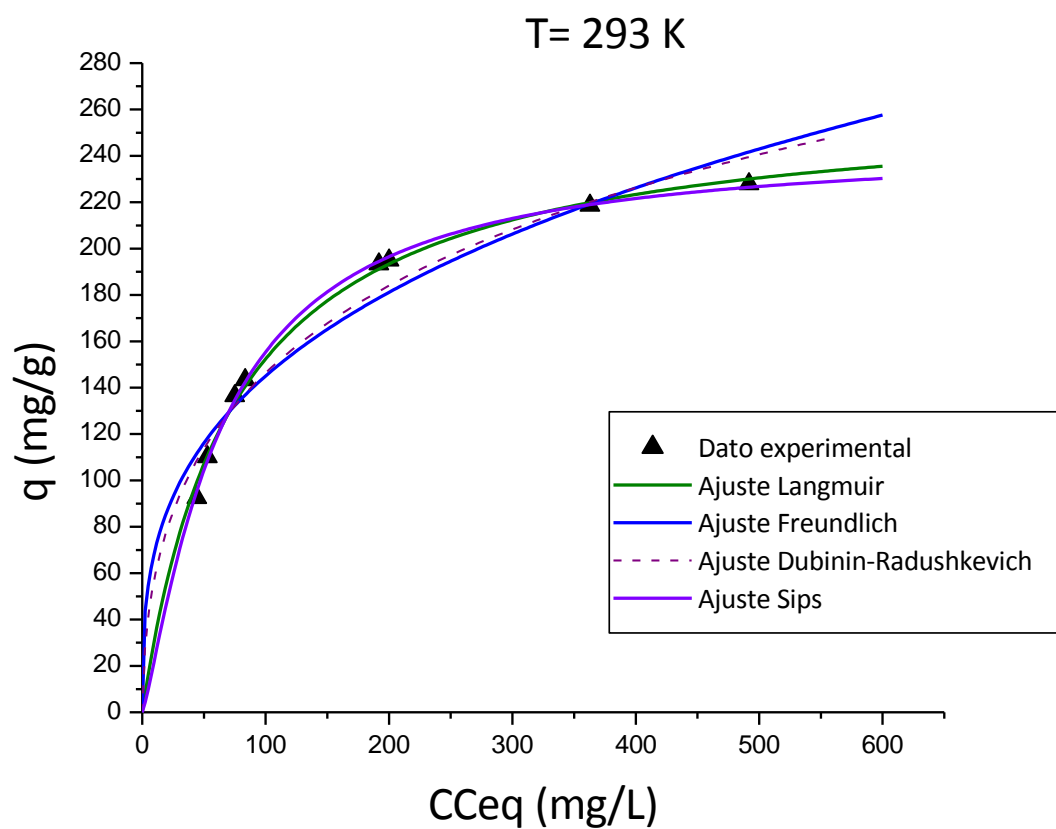


Figura 62. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre quitosano a 20°C.

Dosis de sorbente 5,4 g L⁻¹, pH=2,7, [MoO₄²⁻]₀= 2 a 20 mM.

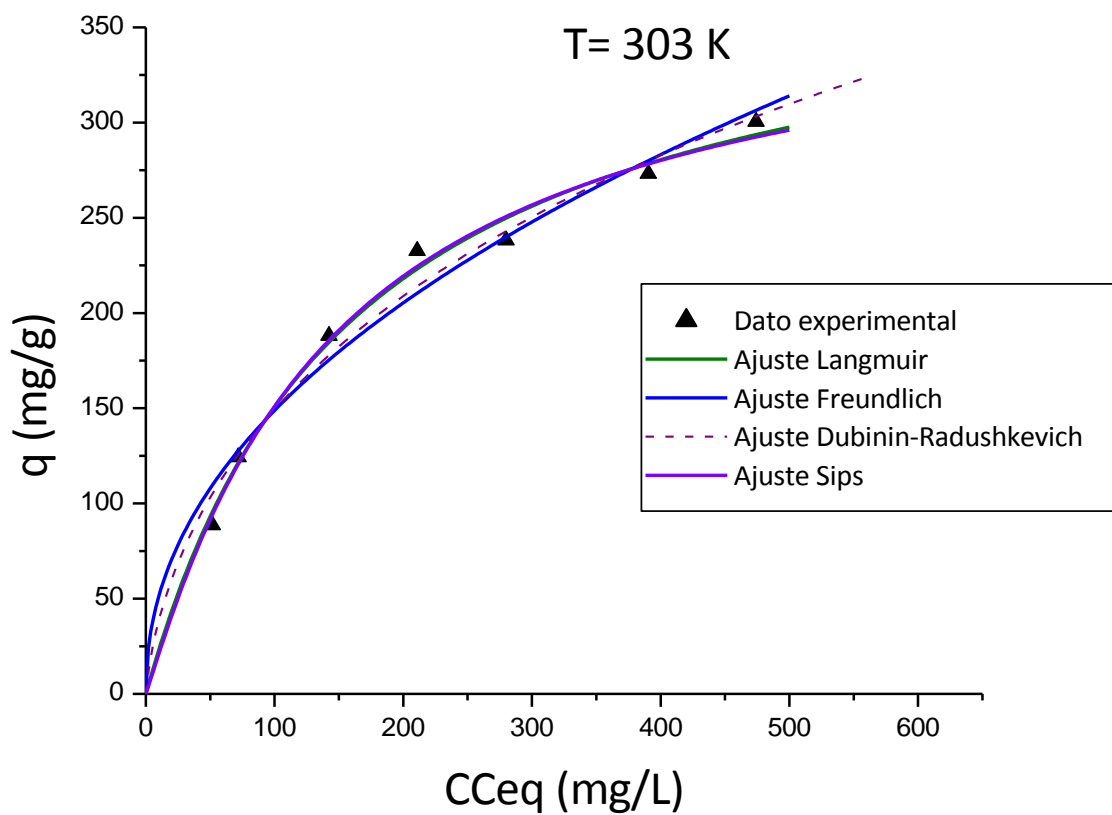


Figura 63. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre quitosano a 30°C.

Dosis de sorbente 5,4 g L⁻¹, pH=2,7, [MoO₄²⁻]₀= 2 a 20 mM.

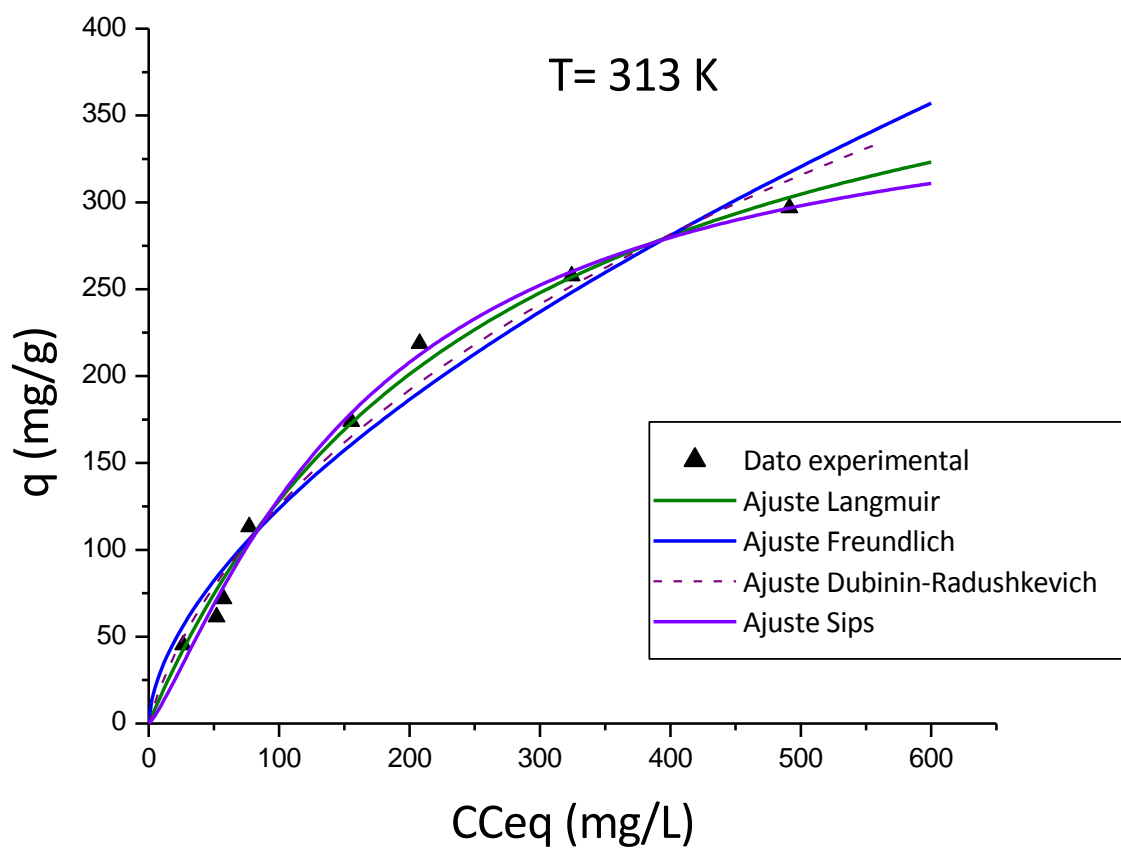


Figura 64. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre quitosano a 40°C.

Dosis de sorbente 5,4 g L⁻¹, pH=2,7, [MoO₄²⁻]₀= 2 a 20 mM.

Resultados. Quitosano.

Los coeficientes de determinación sugerirían que el modelo de isoterma de Langmuir es un buen modelo para representar este sistema de sorción a las 3 temperaturas estudiadas. Se observó un aumento en la capacidad de sorción máxima con el incremento de la temperatura. Este resultado se podría explicar a través de un posible aumento en el número de sitios disponibles debido a cambios en la conformación del polímero que ocurren al aumentar la temperatura, de forma que estos sitios se vuelven accesibles a los iones de Mo(VI).

El valor del parámetro E obtenido al ajustar los datos al modelo de Dubinin-Radushkevich (entre 8 y 11 kJ mol⁻¹ en el rango de temperaturas trabajado) sugeriría que el proceso de sorción ocurre a través de un mecanismo de quimisorción (133).

El modelo de Sips ajustó con buenos valores de R² (incluso mayores que los del modelo de Langmuir) y los gráficos muestran concordancia entre los datos experimentales y la curva teórica, sin embargo, se optó por el modelo de Langmuir debido a que se trata de un modelo con sólo 2 parámetros en lugar de 3, como es el caso del modelo de Sips.

4.2.4.2. Estudios de competencia de sorción

Los parámetros obtenidos de la isoterma de competencia con fosfato, arseniato y selenito se resumen en la Tabla 36 y las Figuras 65 a 67. Los resultados sugerirían que el agregado de estos aniones produce una disminución del valor de q_{max} , posiblemente como resultado de la competencia por los sitios de sorción cuando estas especies se encuentran presentes. En el pH de trabajo los mismos se encuentran presentes como $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$ y $HSeO_3^-$. Los valores de K_L no experimentaron cambios significativos ante el agregado de estos aniones, sugiriendo que no se modifica la afinidad de los sitios en el quitosano por Mo(VI) ante la adición de estos iones sino que solo ocurriría una competencia por los sitios de unión.

Parámetro	Sin agregado de otro anión	+ Fosfato 1 mM	+ Arseniato 1 mM	+ Selenito 1 mM
q_{max} (mg/g)	260 ± 20	200 ± 30	200 ± 20	230 ± 70
K_L (L/mg)	$0,0136 \pm 0,0007$	$0,012 \pm 0,001$	$0,0142 \pm 0,0006$	$0,090 \pm 0,002$
R^2	0,9957	0,9954	0,9699	0,9631

Tabla 36. Parámetros de ajustes de Langmuir de los datos experimentales de isotermas en presencia de ion competidor.

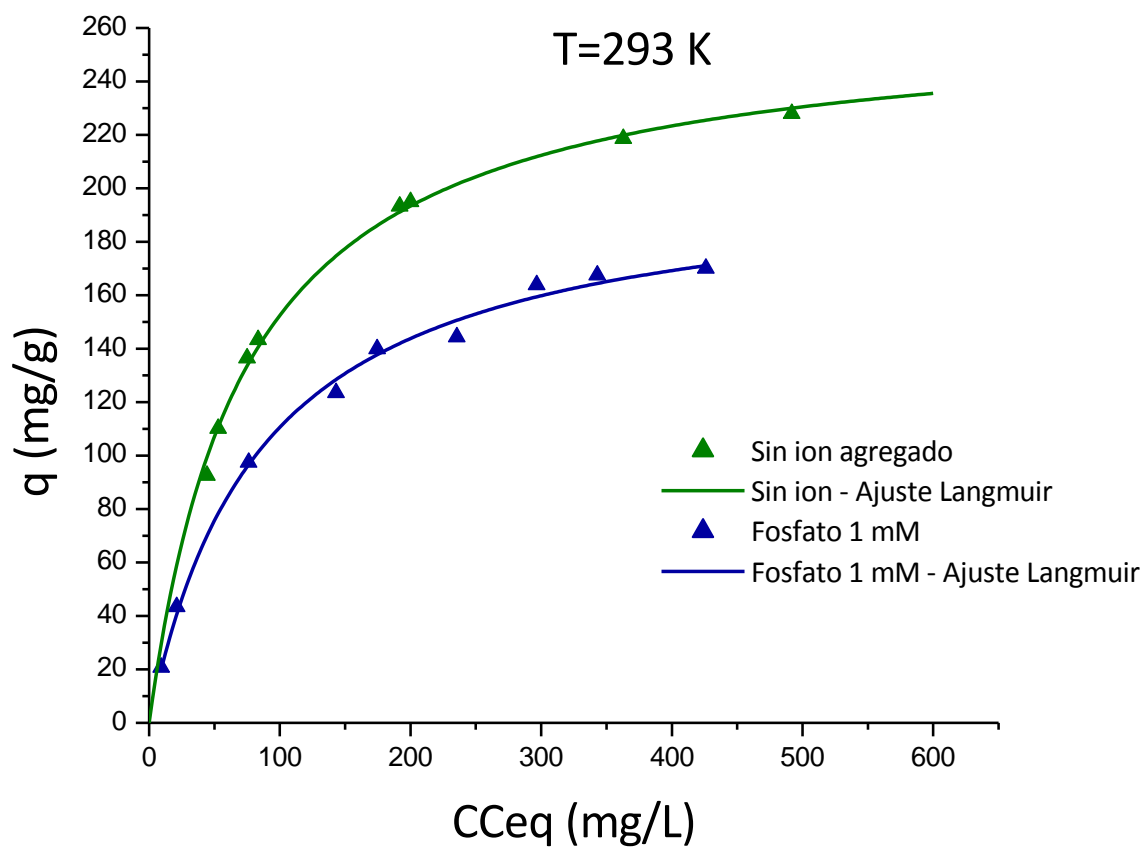


Figura 65. Isothermas de competencia en presencia de anión fosfato (PO_4^{3-}) 1mM.

Dosis de sorbente $5,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=2,7$, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0= 2 \text{ a } 20 \text{ mM}$.

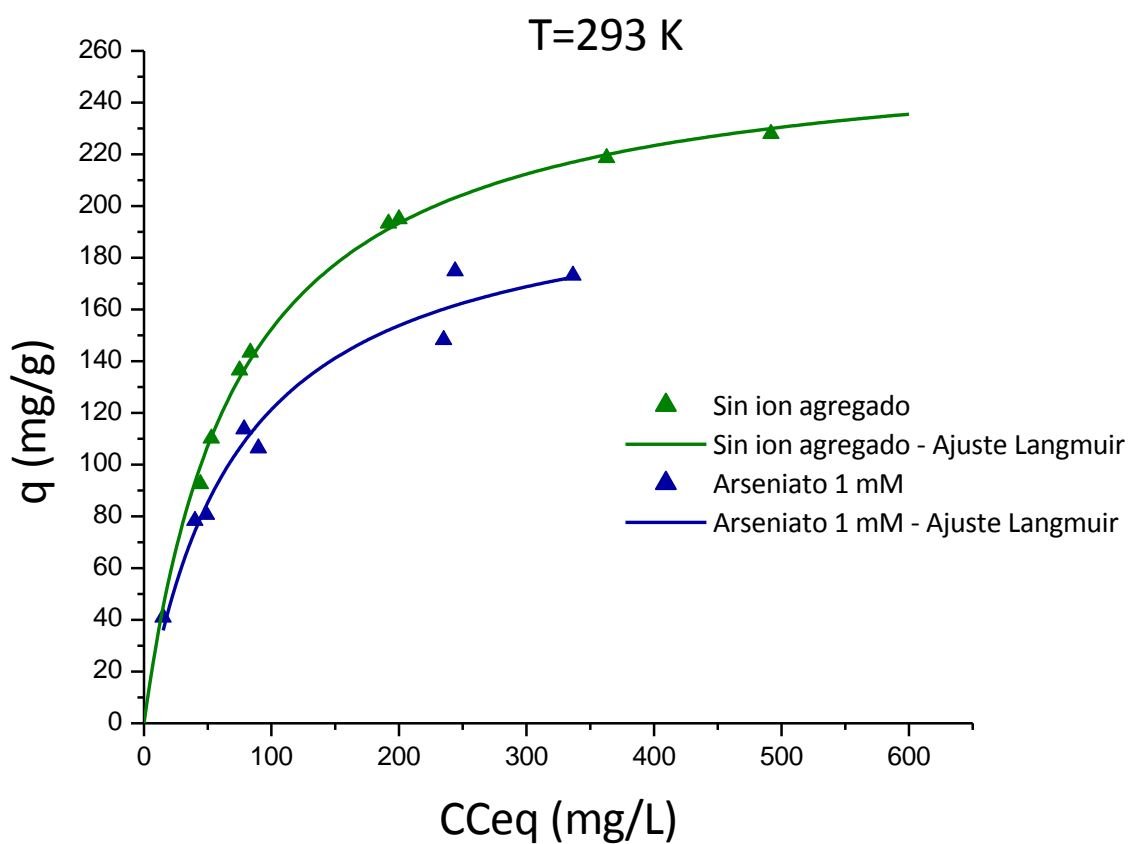


Figura 66. Isotermas de competencia en presencia de anión arseniato (AsO_4^{3-}) 1mM.

Dosis de sorbente $5,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=2,7$, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 2 \text{ a } 20 \text{ mM}$.

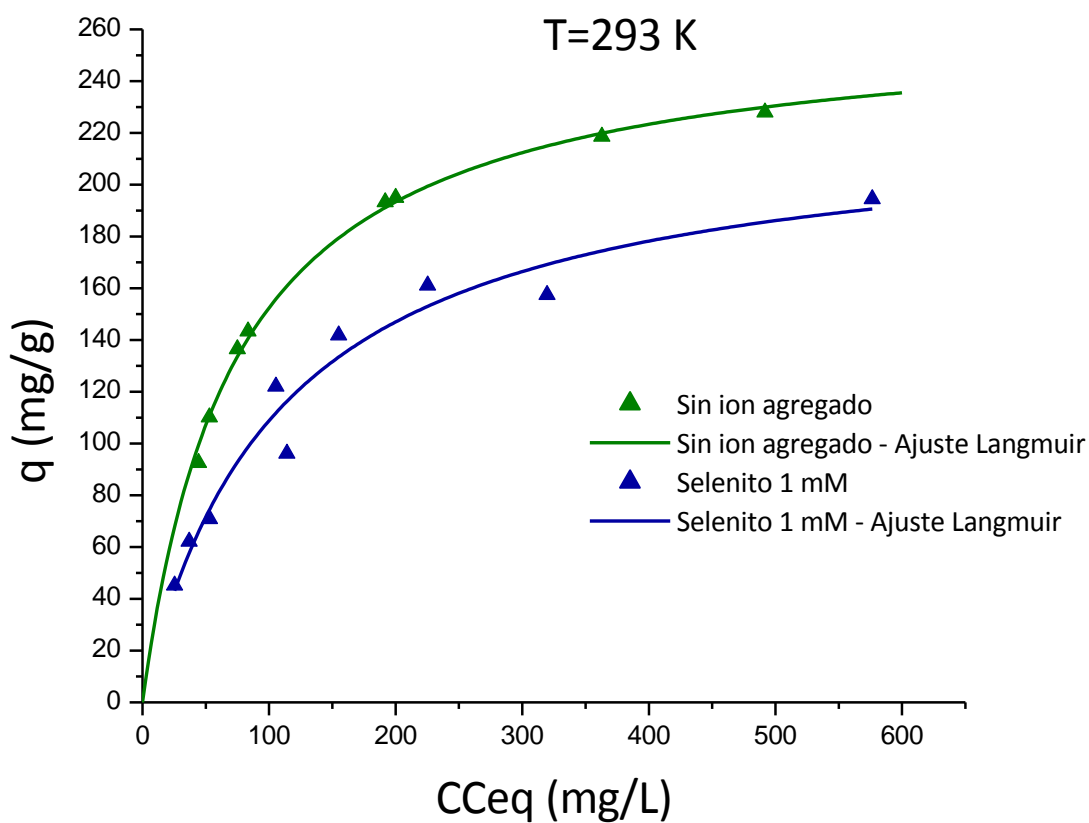


Figura 67. Isotermas de competencia en presencia de anión selenito (SeO_3^{2-}) 1mM.

Dosis de sorbente $5,4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=2,7$, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 2 \text{ a } 20 \text{ mM}$.

4.2.4.3. Determinación de parámetros termodinámicos de la reacción de sorción

A partir de los parámetros K_L obtenidos de los ajustes de las isotermas a diferentes temperaturas es posible obtener valores de constantes de equilibrio que permiten calcular los parámetros termodinámicos que caracterizan la reacción de sorción. El procedimiento se detalla en la sección 3.5.2.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 68 y en la Tabla 37. Parámetros termodinámicos.

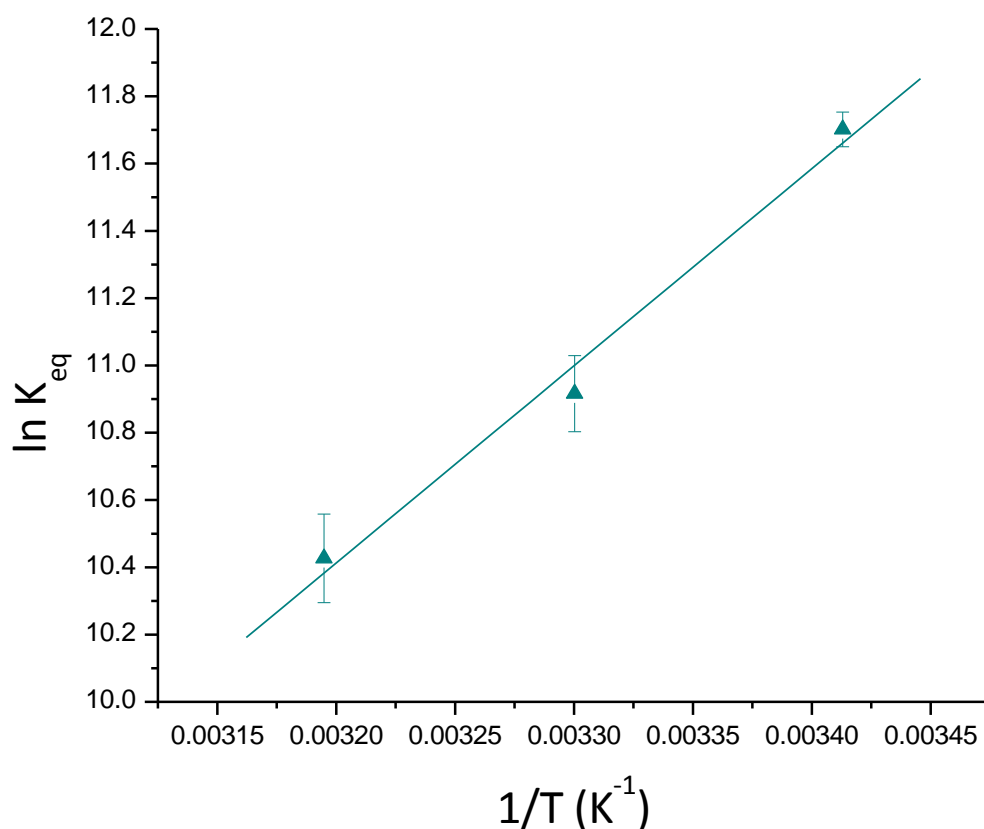


Figura 68. Gráfico de van't Hoff para la determinación de los parámetros termodinámicos.

T (K)	K_L (L mg ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)
293	0,0136	-28,5	-69	-48,7
303	0,0062	-27,5		
313	0,0038	-27,1		

Tabla 37. Parámetros termodinámicos.

El valor de ΔH° negativo obtenido indica que el proceso es exotérmico. Esto implica que la difusión del ión desde el seno de la solución a la superficie del sorbente junto con su posterior unión al mismo libera energía (103,136).

El valor de ΔS° negativo indica una disminución en el desorden de las especies a medida que avanza el proceso.

Los valores de ΔG° negativos, indican que el equilibrio está desplazado hacia la formación de productos, favoreciendo la reacción de sorción sobre el sorbente.

4.2.5. Estudio de sorción continua en columna

Las curvas de ruptura obtenidas a tres alturas diferentes se muestran en las siguientes figuras junto con su ajuste al modelo de Dosis-Respuesta modificado y Thomas:

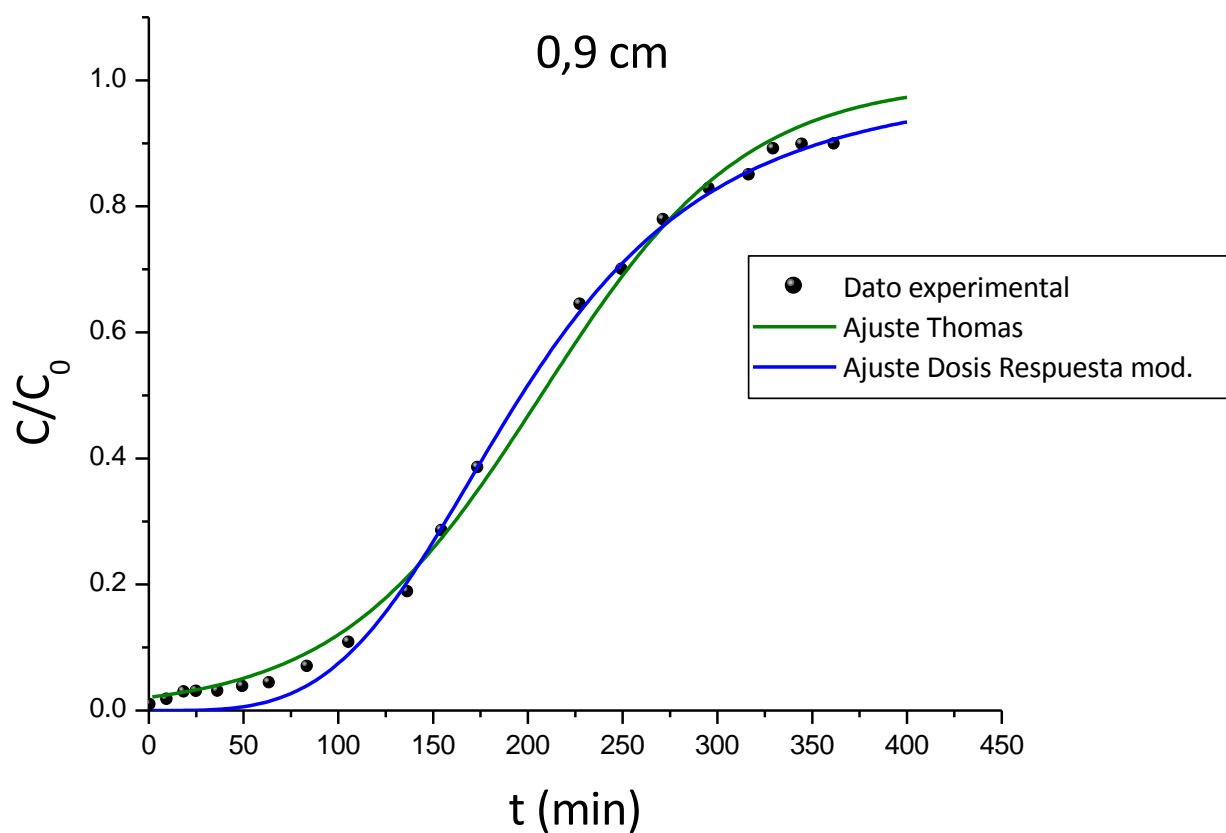


Figura 69. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.

$[\text{MoO}_4^{2-}] = 200 \text{ mg/L}$. Altura 0,9 cm. $Q=0,9 \text{ mL/min}$.

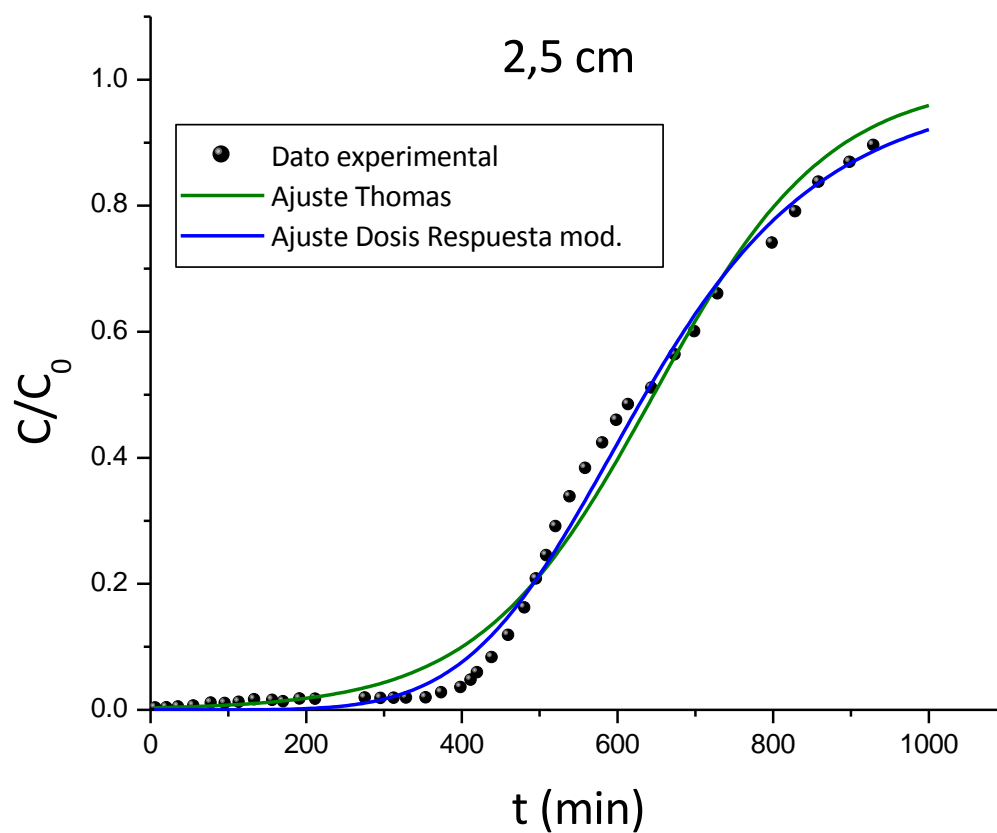


Figura 70. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.

$[\text{MoO}_4^{2-}] = 200 \text{ mg/L}$. Altura 2,5 cm. $Q=0,9 \text{ mL/min}$.

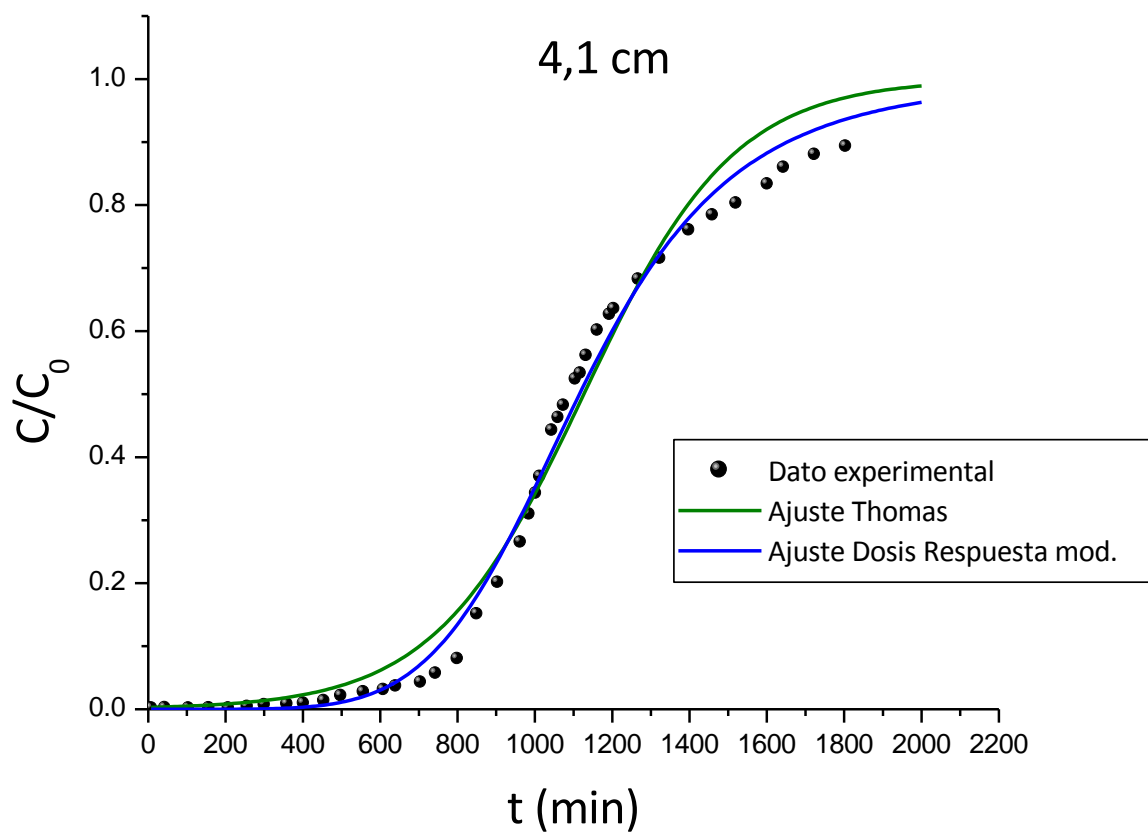


Figura 71. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta y Thomas.

$[\text{MoO}_4^{2-}] = 200 \text{ mg/L}$. Altura 4,1 cm. $Q=0,9 \text{ mL/min}$.

Z (cm)	Modelo de Thomas			Modelo Dosis-Respuesta Modificado			
	$k_{Th} \times 10^5$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_{Th} (mg g ⁻¹)	R^2	a	b (mL)	R^2	q_{DR} (mg g ⁻¹)
0,9	9,3 ± 0,5	855 ± 2	0,9956	3,7 ± 0,1	1764 ± 1	0,9974	820 ± 1
2,5	4,5 ± 0,2	986 ± 5	0,9835	5,4 ± 0,1	5625 ± 5	0,9933	945 ± 3
4,1	2,7 ± 0,5	1088 ± 8	0,9846	5,9 ± 0,1	10000 ± 5	0,9942	1052 ± 5

$C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1} \text{ MoO}_4^{2-}$; $Q = 9,0 \text{ mL min}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,7$.

Tabla 38. Parámetros de los ajustes a modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado

Z(cm)	Valores experimentales			
	t_b (min)	t_{50} (min)	t_{sat} (min)	q_{exp} (mg g ⁻¹)
0,9	17	210	360	881
2,5	310	640	950	983
4,1	560	1100	1850	1110

$C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1} \text{ MoO}_4^{2-}$; $Q = 9,0 \text{ mL min}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,7$.

Tabla 39. Valores experimentales obtenidos de los estudios de sorción continua.

Resultados. Quitosano.

Se puede observar un mejor ajuste de las curvas de quiebre experimentales por el modelo de dosis respuesta modificado. Los valores predichos de q están de acuerdo con los valores experimentales hallados en las diferentes curvas de quiebre. Esto indica que puede utilizarse dicho modelo para predecir el comportamiento de las curvas de quiebre para la sorción continua de Mo(VI) en columnas de lecho fijo empacadas con quitosano. Los valores obtenidos de q experimentales en columna son superiores a los obtenidos en lote. Esto se debe a que en columna se utilizó quitosano en polvo por lo que su superficie expuesta total es mayor que en los experimentos en lote en los cuales se empleó esferas de quitosano de 3 mm de diámetro.

4.2.5.1. Escalado y ajustes al modelo profundidad de lecho y tiempo de servicio (Bed Depth Service Time o BDST)

Los gráficos de iso-concentración para la remoción de iones molibdato para los valores de C_t/C_0 de 5%, 20%, 50% y 80% se muestran en la Figura 72.

Los parámetros del ajuste de los datos de las distintas alturas al modelo BDST se enumeran en la siguiente tabla:

C_t/C_0 %	$k_{BDST} \times 10^4$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N_0 (mg L ⁻¹)	R^2
2,5	1,4 ± 0,5	173 ± 3	0,9980
20	1,0 ± 0,1	241 ± 2	0,9994
50	-	269 ± 1	0,9996
80	1,6 ± 0,7	346 ± 3	0,9986

$C_0 = 200$ mg MoO₄²⁻ L⁻¹; $v = 5$ cm min⁻¹; $T = 20$ °C ; pH = 2,7; $z = 0,9$; 2,5 y 4,1 cm.

Tabla 40. Parámetros del ajuste al modelo BDST.

Resultados. Quitosano.

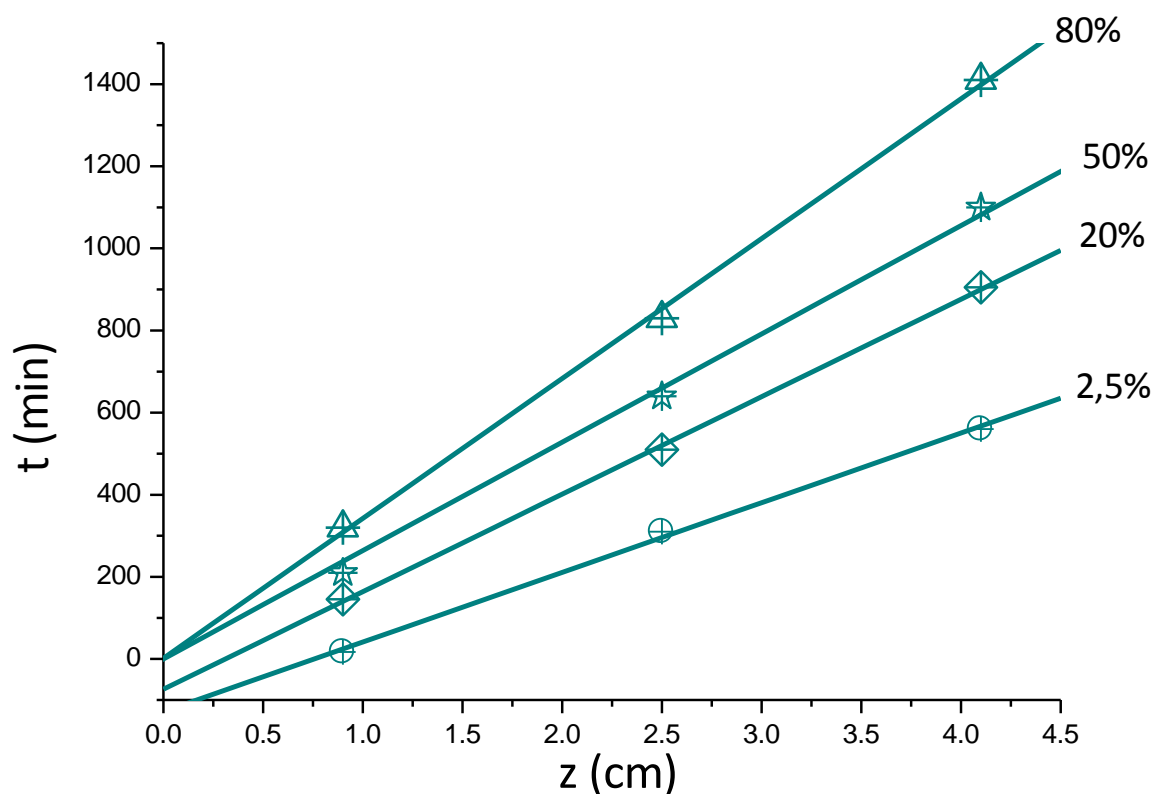


Figura 72. Gráfico tiempo de servicio versus altura de lecho.

Se observa que los valores de k_{BDST} no varían con el aumento de la relación C_t/C_0 (la variación observada se encuentra dentro del error experimental); pero sí se observa un aumento en el valor de N_0 . El ajuste adecuado al modelo permitiría escalar la columna a alturas mayores esperando un comportamiento de la curva de quiebre similar al obtenido a partir de los experimentos realizados.

Adicionalmente, se estimó el valor de altura mínima de lecho, Z_0 , que resultó ser de 0,7 cm, un valor menor al utilizado en la columna más corta.

4.2.5.2. Estudio de desorción en columna - Muestra de agua real

Los parámetros analizados de la muestra de agua subterránea fueron dureza total (1778,51 mg L⁻¹), calcio (492,81 mg L⁻¹), sulfato (1258 mg L⁻¹), fosfato (0,118 mg L⁻¹), nitrato (40,3 mg L⁻¹), nitrito (0,053 mg L⁻¹), amoníaco (0,00763 mg L⁻¹), materia orgánica (1,96 mg L⁻¹), arsénico total (0,00574 mg L⁻¹), cromo total (0,2115 mg L⁻¹), cromo(VI) (0,2110 mg L⁻¹), molibdeno(VI) (menor a 0,001 mg L⁻¹) y pH (7,80).

Durante la operación de la columna se midió la concentración de salida de ion molibdato hasta alcanzar el valor de 5 mg L⁻¹ en el minuto 160 min. Al realizar el lavado de la columna con ácido sulfúrico pH 2,7 no se observó presencia de ion molibdato, ni de Cr(VI). Se realizó luego una desorción con hidróxido de sodio 0,1 M. Se bombeó esta solución a un flujo de 2 ml min⁻¹ durante 2 horas. En estas condiciones se observó una desorción del 100% del molibdato sorbido. No se observó presencia de Cr(VI) en el eluído.

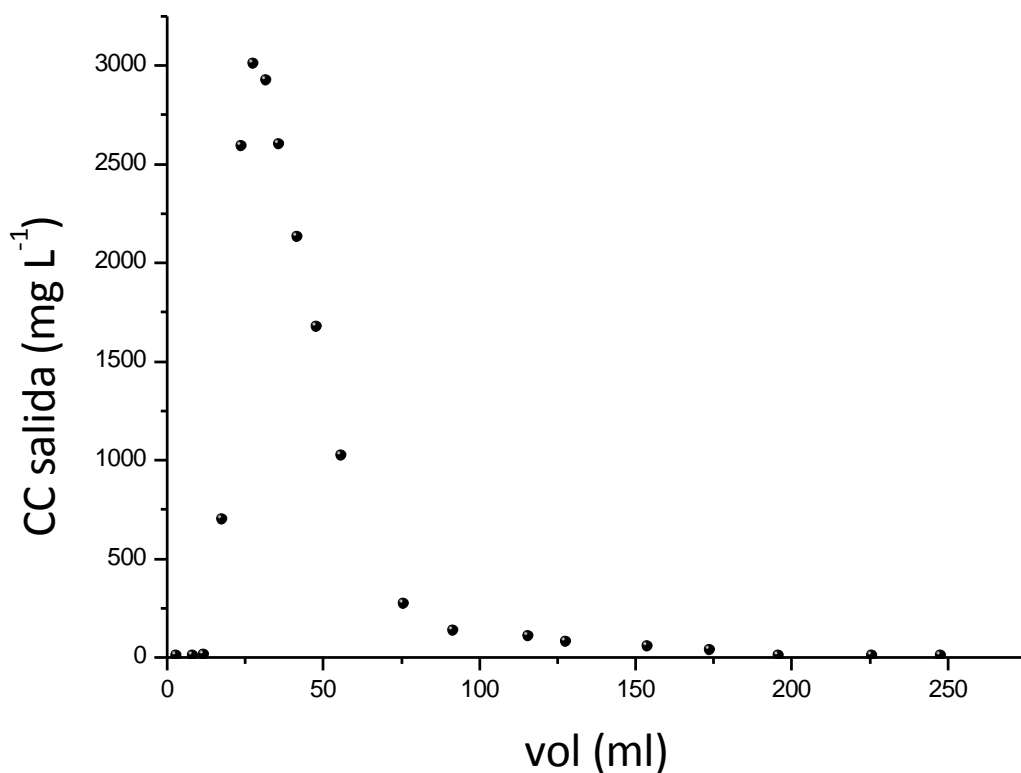


Figura 73. Primera desorción de la columna. Flujo: 2 mL min⁻¹.

Luego de la desorción, se lavó la columna con ácido sulfúrico a pH 2,7 y se realizó otro ciclo de sorción con la solución de matriz compleja con molibdato de sodio utilizada en el ciclo anterior. Se operó hasta alcanzar un valor de $C/C_0 = 0,1$, alcanzándose la concentración de salida de 5 mg L⁻¹ a los 55 minutos. Nuevamente no se observó presencia de Cr(VI) en el efluente de la columna. Posteriormente se realizó una desorción con hidróxido de sodio 0,1 M. Se bombeó esta solución a un flujo de 2 mL min⁻¹ durante 2 horas. Nuevamente se observó una desorción del 100% del molibdato sorbido y no se observó presencia de Cr(VI).

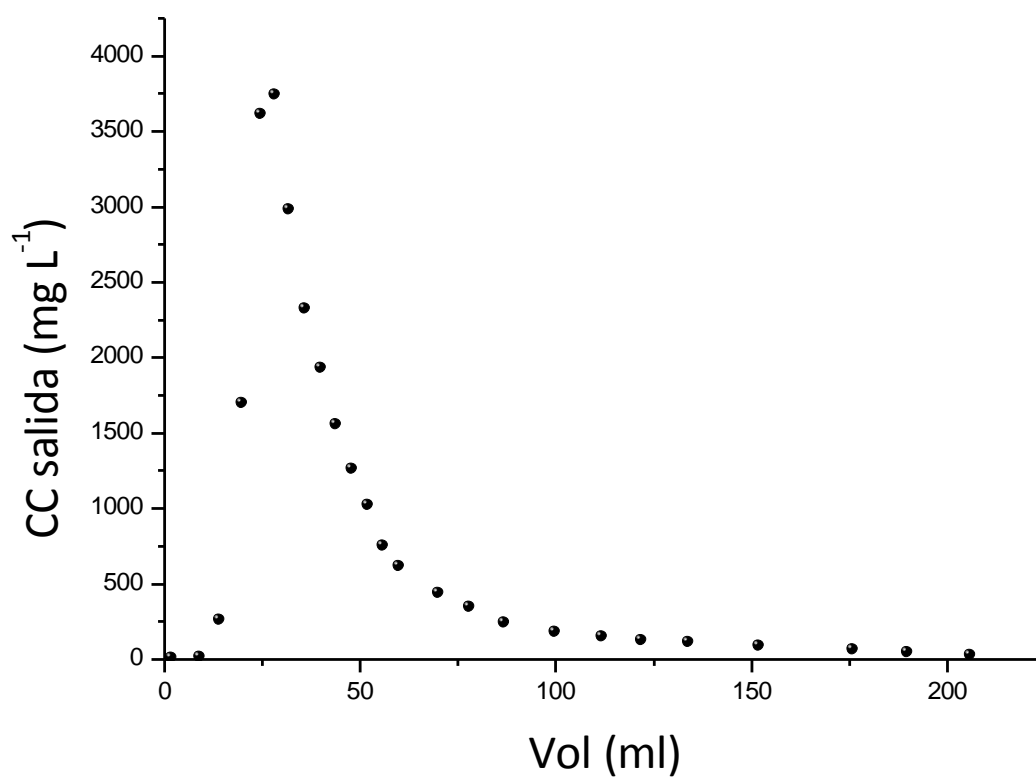


Figura 74. Segunda desorción de la columna. Flujo: 2 mL min⁻¹.

Resultados. Quitosano.

Al comparar los tiempos para alcanzar una concentración de salida de 5 mg L^{-1} obtenidos antes y luego de la primera desorción (160 y 55 minutos), se observa una disminución de más del 75%, evidenciando una disminución en la capacidad de remoción del material luego de la desorción.

Al no observarse Cr(VI) en el efluente durante la operación de la columna ni durante la desorción resulta posible suponer que el mismo fue sorbido por el sorbente y permaneció retenido durante los lavados con ácido sulfúrico y la desorción con hidróxido de sodio (lo que podría implicar una disminución en la cantidad de sitios activos para la unión de otras especies). Alternativamente el mismo podría haberse reducido a Cr(III) bloqueando sitios de sorción y posteriormente haber sido liberado a la solución por lo que no se habría detectado al medir Cr(VI) . Si bien en este caso la recuperación de Mo(VI) de la columna fue completa, la presencia de otros iones interferentes como ser Cr(VI) hacen que el lecho no pueda ser usado durante varios ciclos de sorción- desorción.

4.3. Resultados. Sorbente: Cáscara de naranja

4.3.1. Caracterización del material

4.3.1.1. Determinación del valor de pH en el punto de carga cero

El valor de pH_{pcc} observado fue de 3,5 indicando que a valores de pH<3,5 la superficie del material se halla cargada positivamente por lo que a pH bajos es capaz de atraer especies cargadas negativamente de Mo(VI).

pH _{inicial}	pH _{final}	ΔpH
1,00	1,18	0,18
2,01	2,32	0,31
3,07	3,40	0,33
3,18	3,51	0,33
3,39	3,47	0,08
3,58	3,47	-0,11
3,76	3,52	-0,24
4,08	3,60	-0,48
5,22	4,26	-0,96
5,90	4,06	-1,84

Tabla 41. Determinación del pH en el punto de carga cero.

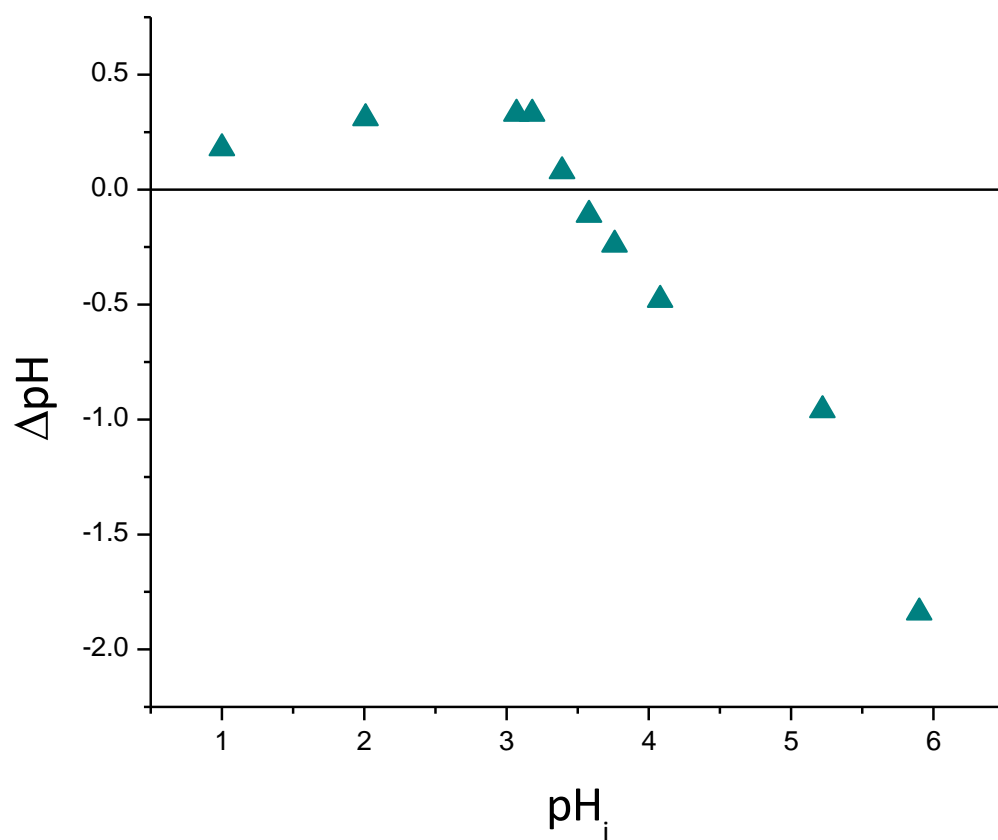


Figura 75. Determinación del punto carga cero.

4.3.1.2. Caracterización superficial

Se utilizaron imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) para el análisis superficial del material de cáscara de naranja. Las imágenes se obtuvieron aplicando un voltaje de 15 kV con diferentes aumentos. En las imágenes se observa la superficie rugosa, porosa e irregular de las partículas de cáscara de naranja. Luego de la exposición a Mo(VI), la superficie parece menos irregular y se observa un menor número de cavidades o poros. Estos cambios podrían deberse a la unión del metal a la superficie luego de la exposición. Dicha unión provocaría un reordenamiento de los polímeros de superficie presentes en el sorbente. Entre los polímeros presentes en la cáscara de naranja se pueden encontrar celulosa, hemicelulosa y pectina (82); estos polisacáridos presentan múltiples grupos hidroxilo y, en el caso particular de las pectinas, grupos carboxilos que podrían servir como sitios de unión al metal. El análisis EDS de la cáscara de naranja reveló una señal característica de la capa L de Mo a 2,25 keV, demostrando que hay presente Mo en la superficie de las partículas de cáscara de naranja. Esta señal no se observó en el material que no fue expuesto a Mo(VI).

Resultados. Cáscara de naranja.

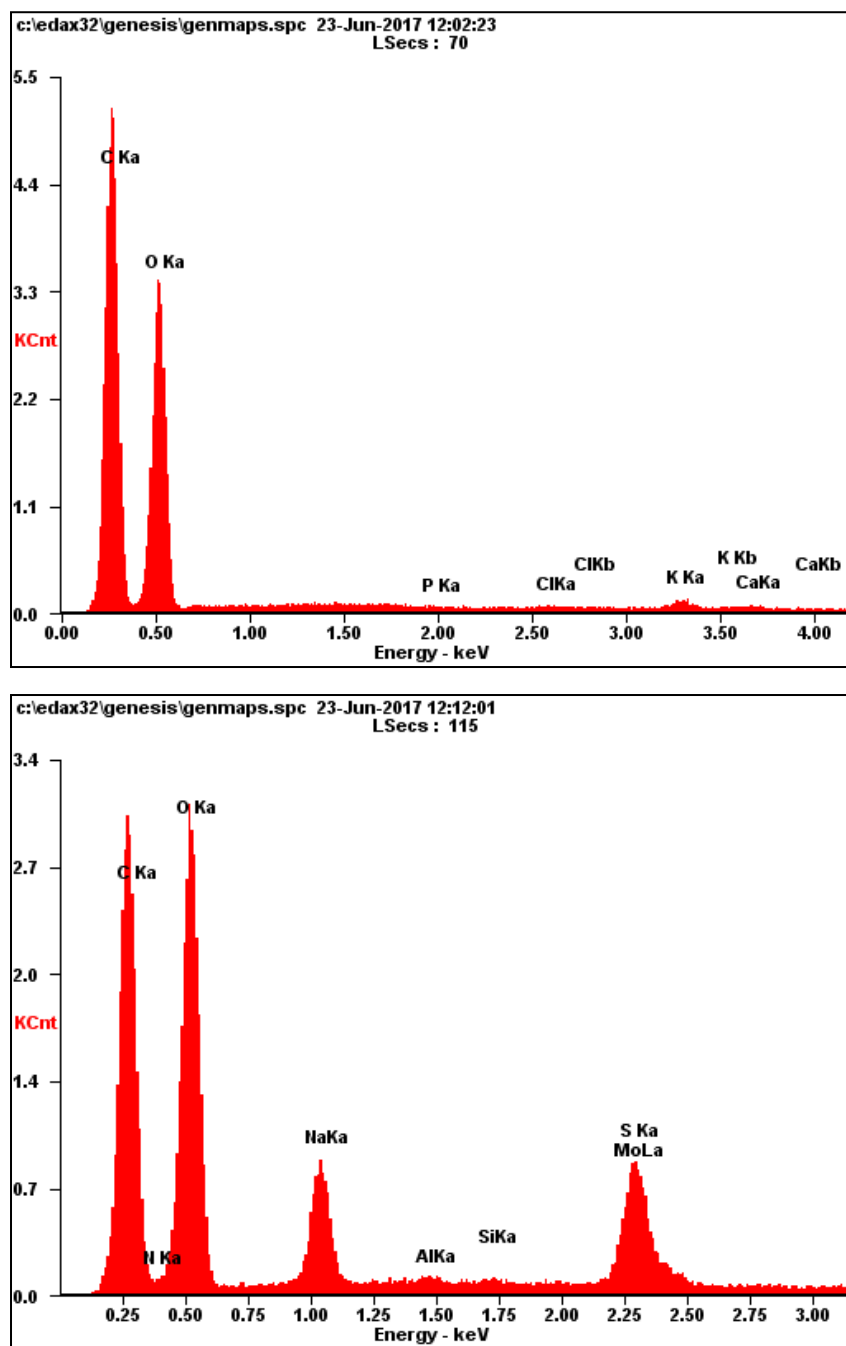


Figura 76. Análisis EDS de las muestras sin tratar y expuestas a Mo(VI).

Resultados. Cáscara de naranja.

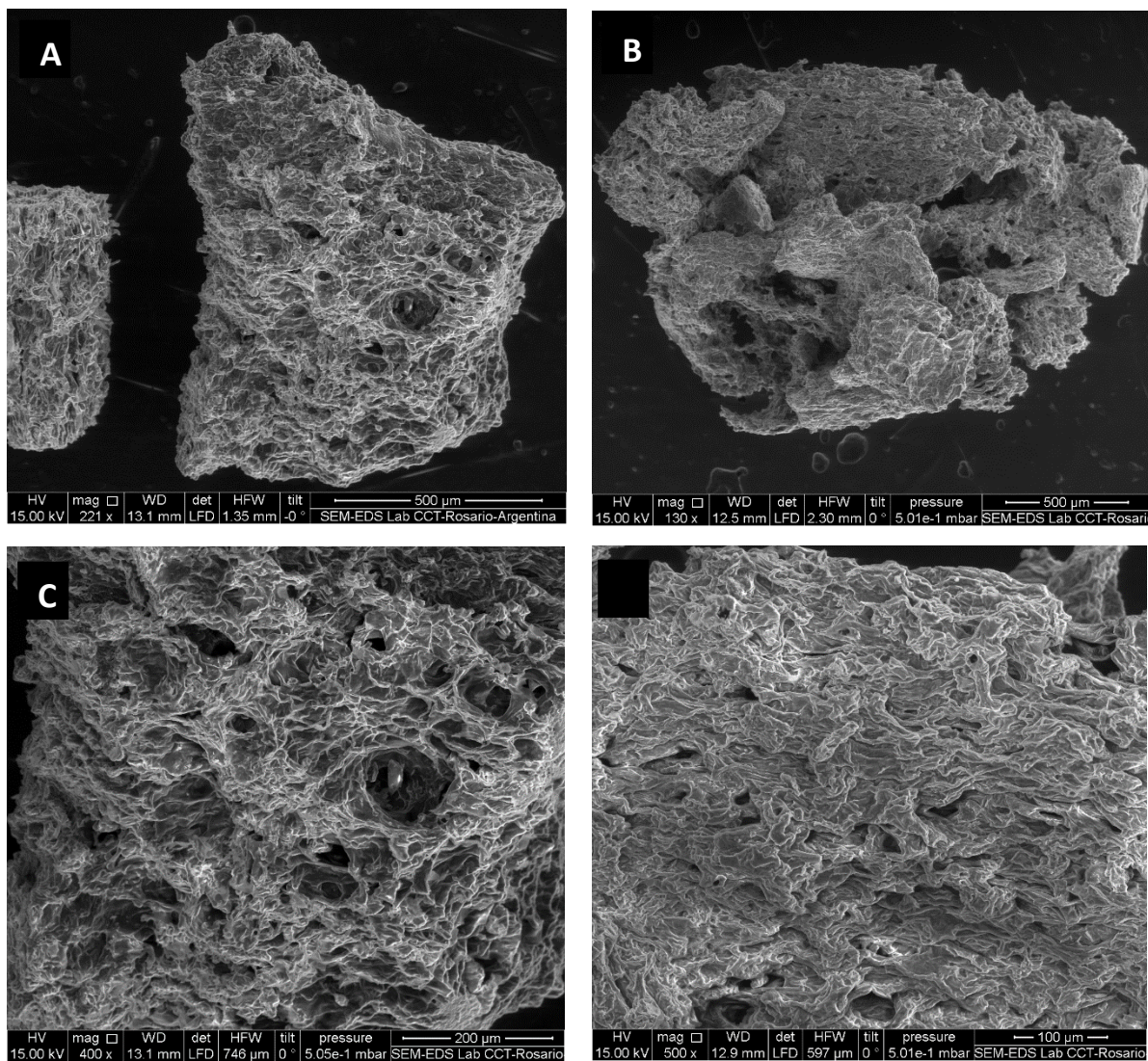


Figura 77. Imágenes SEM de la cáscara de naranja. Antes de la sorción de Mo: **A=** HV 15,0KV y magnificación 221x; **C=** HV 15,0 KV y magnificación 400x. Luego de la sorción de Mo: **B=**HV 15,0 KV y magnificación 130x; **D=** HV 15,0 KV y magnificación 500x.

Resultados. Cáscara de naranja.

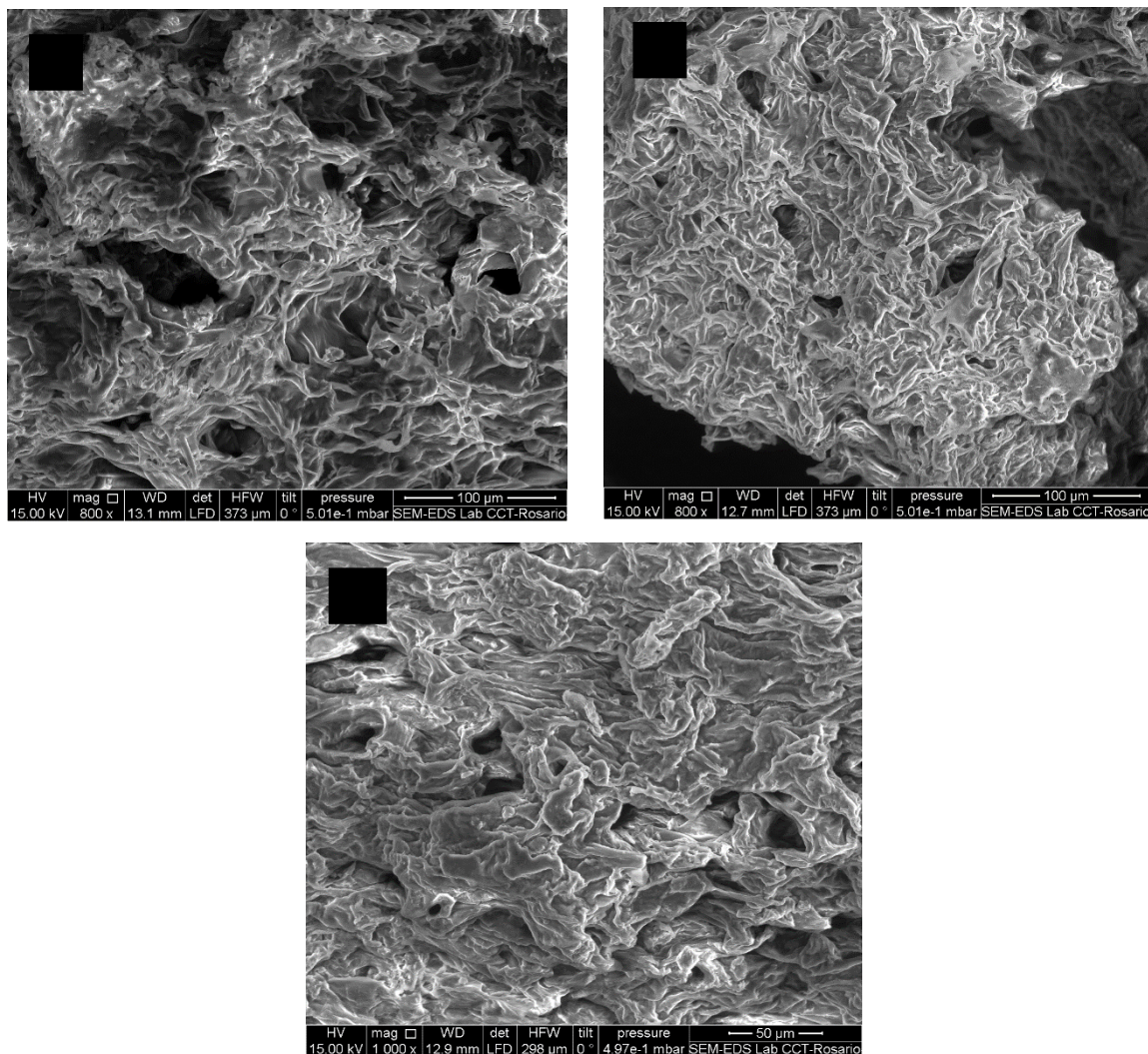


Figura 78. Imágenes SEM de la cáscara de naranja (continuación). Antes de la sorción de Mo: **E**= HV 15,0KV y magnificación 800x. Luego de la sorción de Mo: **F**=HV 15,0 KV y magnificación 800x; **G**= HV 15,0 KV y magnificación 1000x.

4.3.1.3. Análisis FTIR

Como la cáscara de naranja está compuesta principalmente de celulosa, hemicelulosa, pectinas y D-limoneno, entre otros compuestos (82,141,142), las bandas debidas a los enlaces O-H, C-O, C=O, C-H y C-C eran esperadas en el espectro infrarrojo de la cáscara de naranja sin tratamiento.

Se observó una banda intensa y ancha, aproximadamente a 3414 cm^{-1} , que correspondería a vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo O-H de celulosa, pectina, agua sorbida, hemicelulosa y lignina. Las vibraciones de estiramiento de -OH ocurren dentro de un amplio rango de frecuencias, lo que indicaría la presencia de grupos hidroxilos libres y también pertenecientes a grupos carboxilo (120,139). Las bandas a 2924 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} y 1410 cm^{-1} pueden atribuirse a vibraciones simétricas y asimétricas del enlace C-H, y a vibraciones de estiramiento simétricas de los grupos -CH₂- de la celulosa (142).

Las bandas a 1744 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} muestran la vibración de estiramiento del doble enlace C=O de grupos carbonilos y de grupos carboxilos de las pectinas, hemicelulosas y ligninas de la cáscara (119).

La banda ancha observada alrededor de 1065 cm^{-1} se atribuyó a los modos vibracionales de todos los enlaces C-O de los alcoholes primarios y secundarios y grupos carboxilo (143).

Luego de la exposición a Mo(VI), se verifican cambios en señales de algunos grupos funcionales, y aparecen algunas relacionadas con la especie sorbida.

Las bandas a 1744 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} asignados a grupos ácido carboxílico y carboxilatos, respectivamente, se ven considerablemente afectados en su intensidad.

Hay una disminución importante en intensidad de la banda a 1065 cm^{-1} atribuida a los enlaces C-O. La banda correspondiente a los modos vibracionales del O-H sufrió un pequeño corrimiento y se estrechó ligeramente.

No se observaron las bandas de Mo=O (que deberían presentarse a 954 cm^{-1} y 880 cm^{-1}), de Mo-O (que debería presentarse a 540 cm^{-1}), ni Mo-O-Mo (que debería observarse a

Resultados. Cáscara de naranja.

800 cm^{-1} y 651 cm^{-1}). Esto podría deberse a que este sorbente remueve una cantidad de molibdato pequeña y al realizar la pastilla de KBr esta no es suficiente para observarse de forma apreciable en el espectro. Un comportamiento similar fue observado en estudios de remoción de cromo utilizando cáscara de arroz como sorbente (144).

Esto podría sugerir que los grupos carboxilo e hidroxilo, presentes en componentes de la cáscara de naranja como las pectinas, podrían estar implicados en la unión de molibdatos a la superficie de la cáscara de naranja. Como la señal asignada al enlace -OH es muy sensible al contenido de agua de la muestra, resultaría conveniente utilizar otras técnicas adicionales para confirmar el rol de este grupo funcional en el proceso de sorción.

Este resultado es consistente con otros encontrados en la literatura, donde se realizan tratamientos con ácidos para aumentar la cantidad de grupos carboxilo en los azúcares que componen la cáscara, consiguiendo así mayor capacidad de sorción de iones metálicos (80,145). Además, como se mencionó anteriormente, existen reportes en literatura donde se observó la coordinación del anión molibdato por grupos hidroxilo y carboxilo en azúcares y ácidos urónicos respectivamente (125–127).

Resultados. Cáscara de naranja.

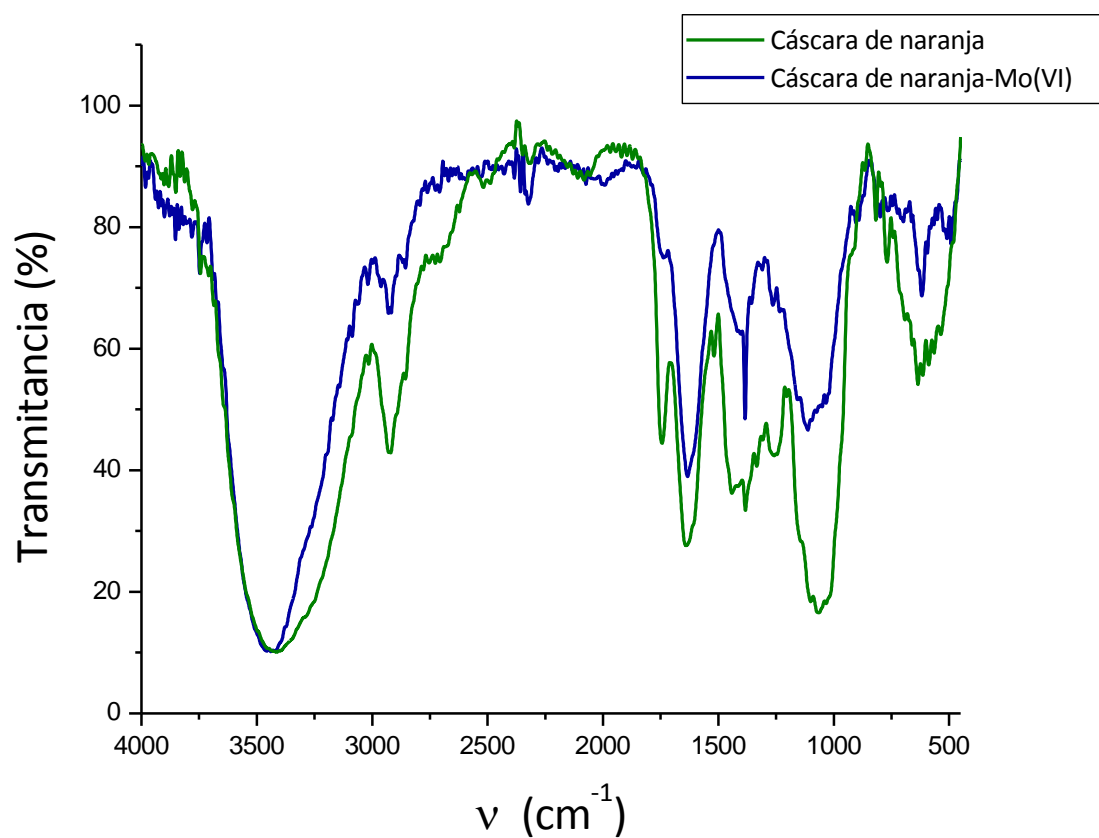


Figura 79. Espectro de FT-IR de cáscara de naranja antes y luego de la exposición a Mo(VI).

4.3.2. Diseño experimental. Screening o cribado/tamizado y optimización del proceso de sorción

Para determinar cuáles factores afectan significativamente el proceso de sorción se aplicó un diseño experimental del tipo Plackett-Burman. Para el análisis de los datos se utilizó el programa Design-Expert 6.0.10. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 42 y 43.

Ensayo	pH	Masa _{naranja} (g)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Eficiencia: (moles Mo _{sorbidos} /moles Mo _{iniciales})* 100
1	6	0,02	60	40	7,4150
2	1	0,20	60	40	24,558
3	1	0,20	5	20	26,259
4	1	0,02	5	20	6,6260
5	1	0,20	60	20	28,000
6	6	0,02	60	20	7,5918
7	6	0,20	5	40	4,1769
8	1	0,02	60	40	2,9116
9	6	0,02	5	20	3,6735
10	6	0,20	5	40	6,9524
11	1	0,02	5	40	10,122
12	6	0,20	60	20	4,2857

Tabla 42. Diseño Plackett-Burman para la etapa de screening. $[\text{MoO}_4^{2-}]_0=1,5$ mM, $T=20^\circ\text{C}$, Volumen del lote: 10mL.

Resultados. Cáscara de naranja.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Valor de F	Prob > F
Modelo	664,02	4	166,00	3,71	0,0629
pH	345,35	1	345,35	7,72	0,0274
Masa	260,38	1	260,38	5,82	0,0466
Tiempo	23,97	1	23,97	0,54	0,4881
Temperatura	34,32	1	34,32	0,77	0,4100
Residual	313,15	7	44,74		
Falta de ajuste	309,30	6	51,55	13,38	0,2063
Error puro	3,85	1	3,85		
Cor Total	977,17	11			

GL: Grados de Libertad

Tabla 43. Tabla ANOVA del Screening.

Si bien el modelo propuesto no resultó significativo ($p > 0,05$), se consideró que, a partir de los resultados obtenidos, de los 4 factores estudiados (pH, masa, tiempo y temperatura), sólo masa y pH afectarían a la respuesta estudiada.

Se decidió entonces plantear un diseño central compuesto con estos dos factores para hallar las condiciones experimentales donde se obtuviera la mayor remoción de Mo(VI) . Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas:

Resultados. Cáscara de naranja.

pH	Masa de sorbente (g)	Respuesta: moles Mo sorbidos/moles Mo iniciales
3,25	0,20	0,9
3,25	0,20	1,23
5,00	0,10	2,63
3,25	0,34	4,00
3,25	0,06	0,01
5,72	0,20	5,32
0,78	0,20	29,4
1,50	0,10	6,85
5,00	0,30	1,61
1,50	0,30	32,9
3,25	0,20	1,5

Tabla 44. Diseño Central Compuesto para la optimización. $[\text{MoO}_4^{2-}]_0=1,5 \text{ mM}$, $T=20^\circ\text{C}$, Volumen del lote: 10mL.

Resultados. Cáscara de naranja.

Fuente	SC	GL	CM	F	P
Modelo	1322,01	4	330,50	36,75	0,0002
<i>pH</i>	605,56	1	605,56	67,34	0,0002
<i>m</i>	117,75	1	117,75	13,09	0,0111
<i>pHpH</i>	415,26	1	415,26	46,18	0,0005
<i>mpH</i>	183,44	1	183,44	20,40	0,0040
Residual	53,96	6	8,99		
Falta de ajuste	53,78	4	13,44	148,88	0,0067
Error	0,18	2	0,090		
Total	1375,97	10			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, F: Relación F, P: Probabilidad asociada.

Tabla 45. ANOVA de la Optimización.

Con los resultados hallados el programa arrojó una ecuación que permitiría predecir la remoción (respuesta) en función de los factores estudiados (pH y masa): ($R^2=0,9608$)

$$\text{Moles sorbidos/ Moles iniciales} = 13,47779 - 14,61525 * \text{pH} + 164,14903 * \text{masa} - 38,69714 * \text{pH} * \text{masa} + 2,67432 * \text{pH}^2$$

Ecuación 59

De acuerdo a esta ecuación el valor máximo de sorción de Mo(VI) se obtendría trabajando a pH 1,5 y una dosis de sorbente de 30 g L⁻¹. Sin embargo el valor de p de la falta de ajuste indicaría que esta ecuación no sería adecuada para describir el comportamiento del proceso en el rango planteado. No obstante, se decidió utilizar estas condiciones de trabajo teniendo presente que no necesariamente serían las que produzcan la máxima remoción.

Resultados. Cáscara de naranja.

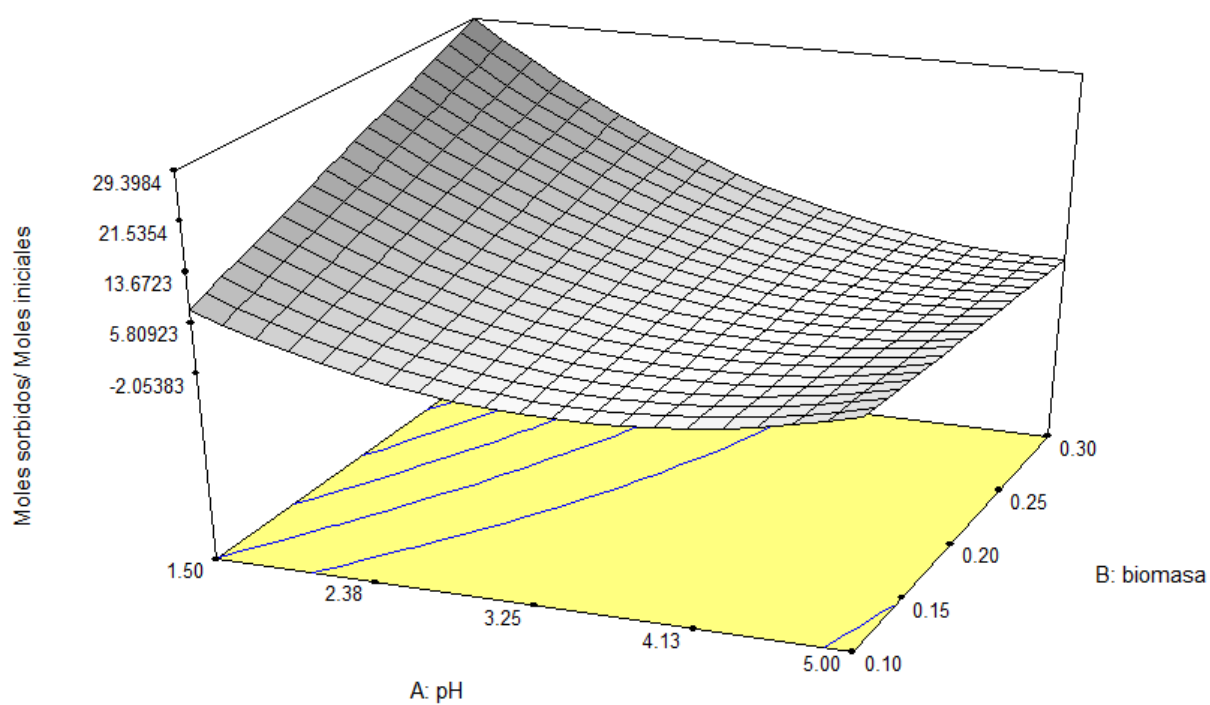


Figura 80. Superficie de respuesta obtenida a partir del diseño.

4.3.3. Estudios cinéticos

Los resultados de los estudios cinéticos realizados a tres valores de temperatura diferentes (20°C, 40°C y 50°C), junto con sus ajustes a los modelos de Pseudo primer y Pseudo segundo orden se muestran a continuación:

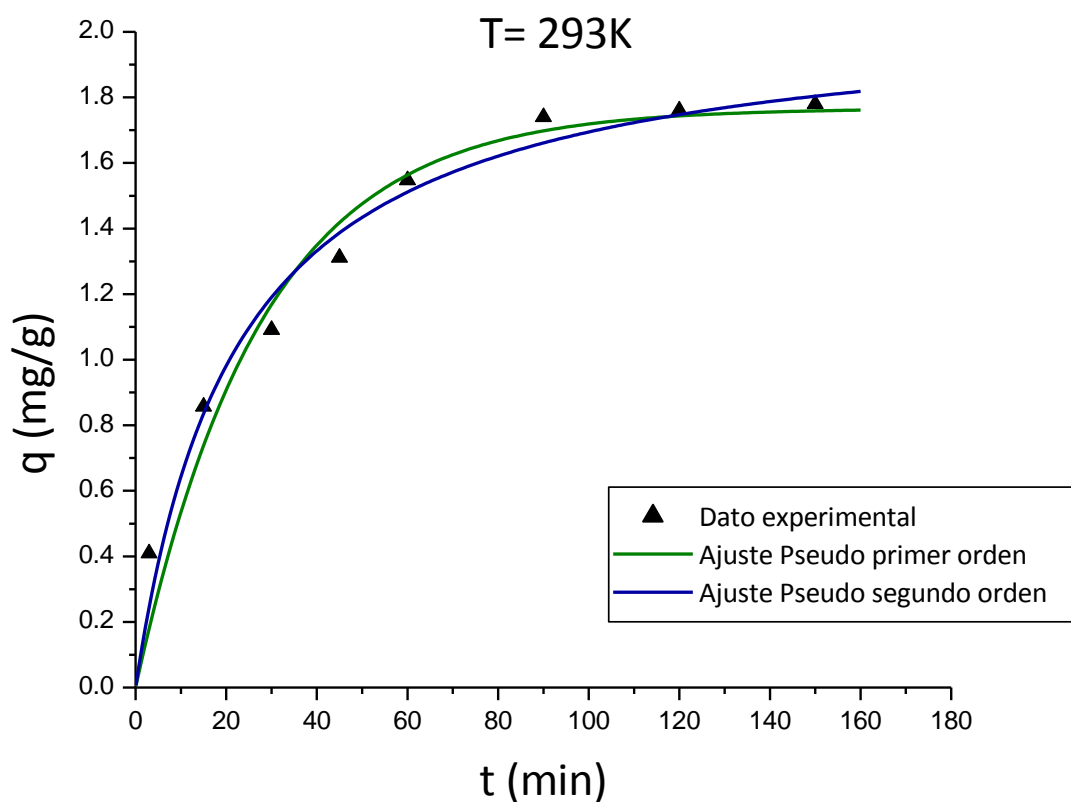


Figura 81. Cinética a 20°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden.

Dosis de sorbente: 3 g L^{-1} , $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 0,15\text{ mM}$, $\text{pH} = 1,5$.

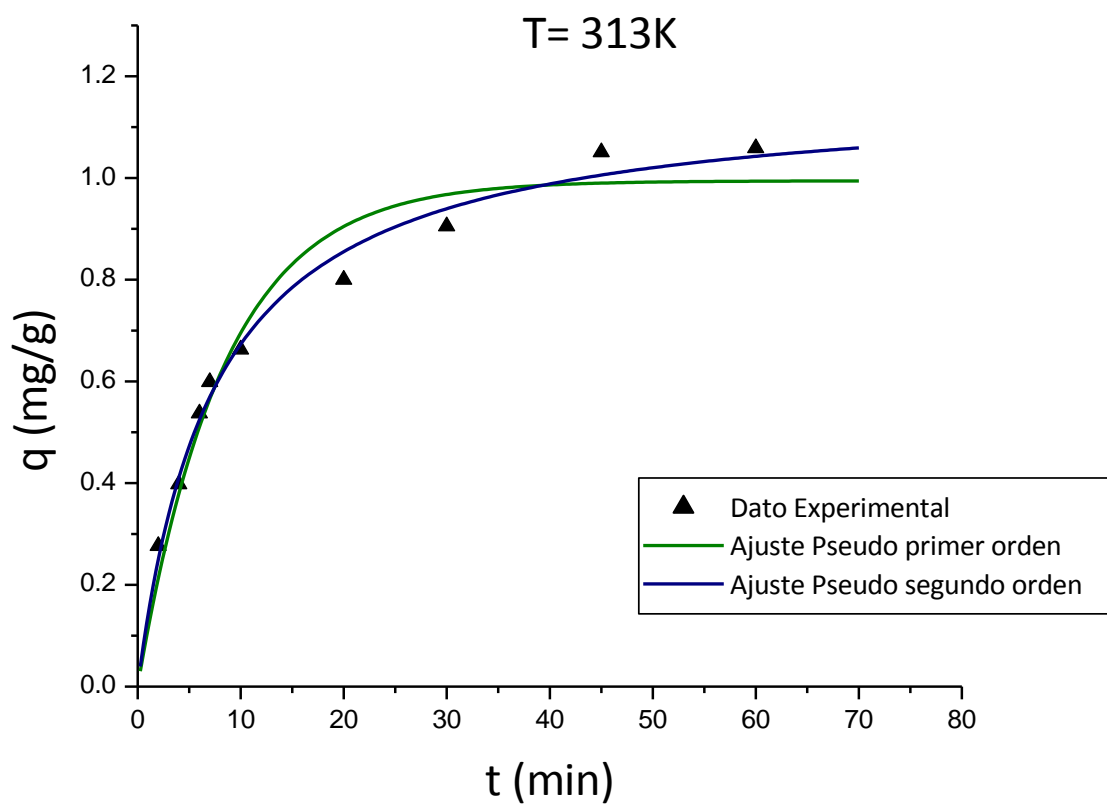


Figura 82. Cinética a 40°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden.

Dosis de sorbente: 3 g L⁻¹, [MoO₄²⁻]₀=0,15 mM, pH=1,5.

Resultados. Cáscara de naranja.

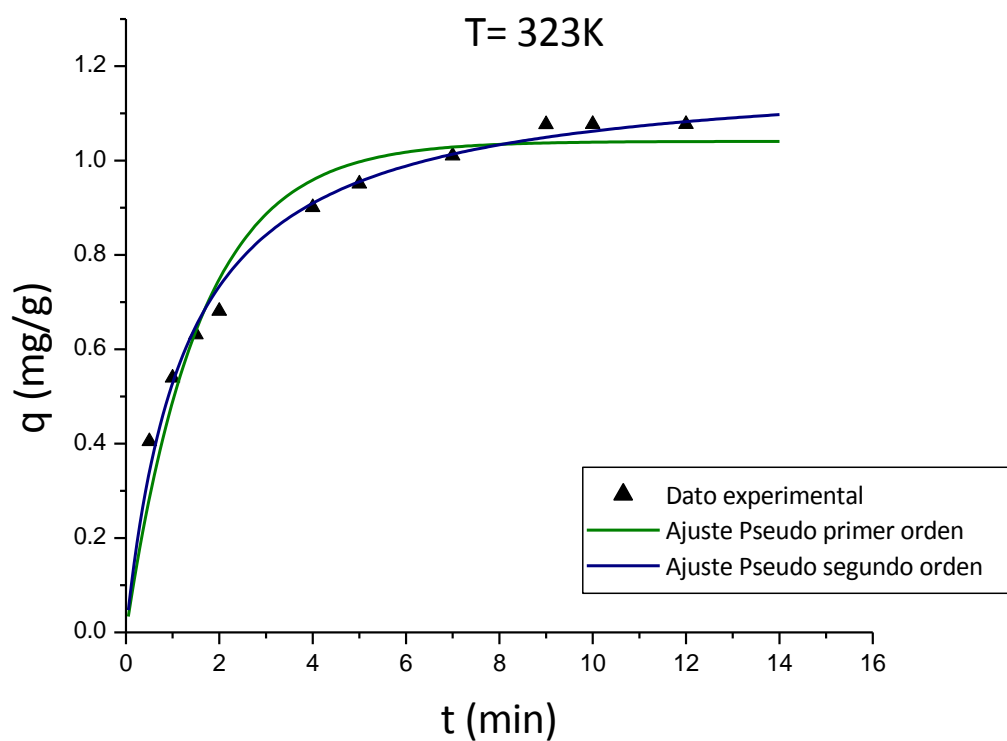


Figura 83. Cinética a 50°C y sus ajustes a pseudo primer y pseudo segundo orden.
Dosis de sorbente: 3 g L⁻¹, [MoO₄²⁻]₀=0,15 mM, pH=1,5.

Resultados. Cáscara de naranja.

Los valores de k_1 y q_e del modelo de pseudo-primer orden junto con su valor de R^2 se enumeran a continuación:

	20°C	40°C	50°C
$k_1(\text{min}^{-1})$	$0,036 \pm 0,005$	$0,12 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,06$
$q_e(\text{mg/g})$	$1,77 \pm 0,07$	$0,99 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,03$
R^2	0,9735	0,9714	0,9732

Tabla 46. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-primer orden a 20°C, 40°C y 50°C.

Los valores de k_2 y q_e del modelo de pseudo-segundo orden junto con su valor de R^2 se enumeran a continuación:

	20°C	40°C	50°C
$k_2(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$0,021 \pm 0,008$	$0,17 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,01$
$q_e(\text{mg/g})$	$2,07 \pm 0,09$	$1,17 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,02$
R^2	0,9844	0,9919	0,9928

Tabla 47. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden a 20°C, 40°C y 50°C

A partir de los gráficos de los datos, sus ajustes y los valores de R^2 puede observarse que los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden describen adecuadamente el comportamiento de los datos, pero el modelo de pseudo segundo orden lo hace de manera más satisfactoria. El ajuste de los datos con el modelo de Webber y Morris se muestra en

Resultados. Cáscara de naranja.

las Figuras 84 a 86. Las curvas se alejan apreciablemente de los puntos experimentales. Al graficar el valor de q contra $t^{0,5}$ a 20°C se observa un comportamiento similar a lo descrito en las cinéticas con esferas de quitosano. El ajuste no lineal de los datos experimentales con el modelo difusional se aleja apreciablemente de los datos experimentales; lo cual se refleja en los valores de R^2 y las diferencias observadas entre la curva modelada y los datos experimentales.

	20°C	40°C	50°C
k_d (g mg ⁻¹ min ^{-0,5})	0,172 ± 0,008	0,163 ± 0,008	0,37 ± 0,02
R^2	0,9154	0,8815	0,8346

Tabla 48. Parámetros cinéticos del modelo difusional de Weber-Morris a 20°C, 40°C y 50°C

Resultados. Cáscara de naranja.

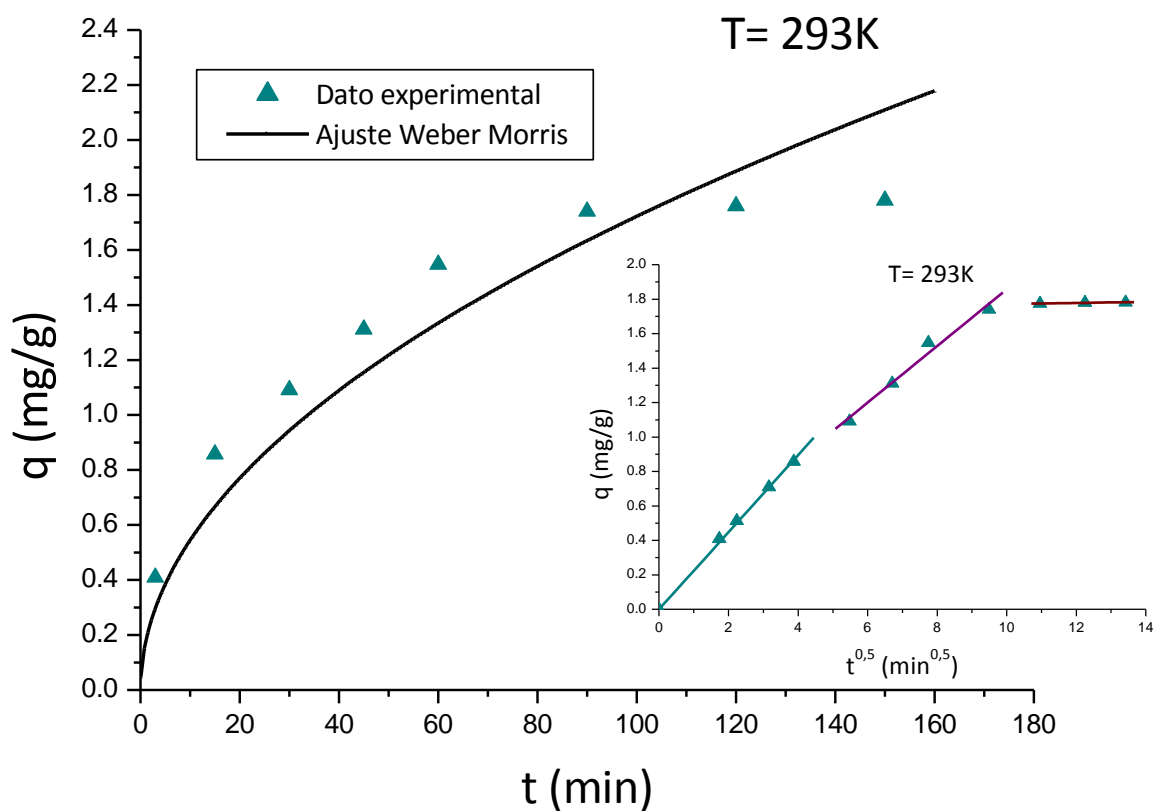


Figura 84. Cinética a 20°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris. Inserto:

Posibles etapas del proceso de sorción.

Dosis de sorbente: 3 g/L, $[MoO_4^{2-}]_0 = 0,15$ mM, pH=1,5.

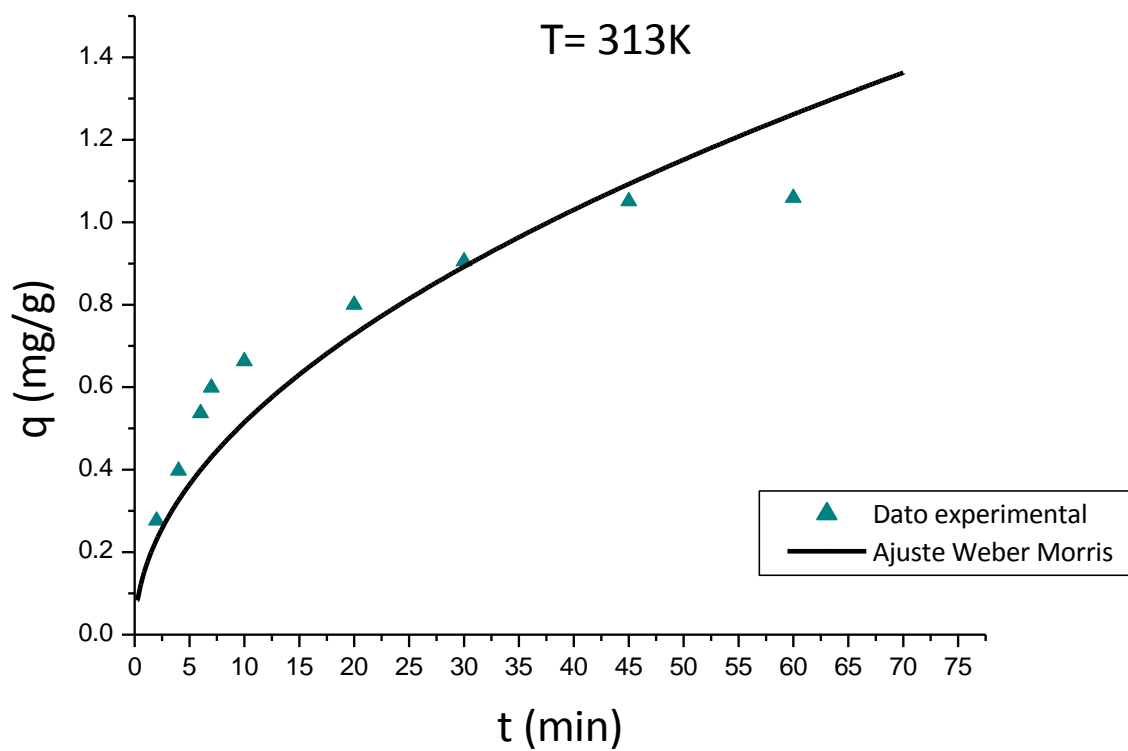


Figura 85. Cinética a 40°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.

Dosis de sorbente: 3 g/L, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0=0,15$ mM, pH=1,5.

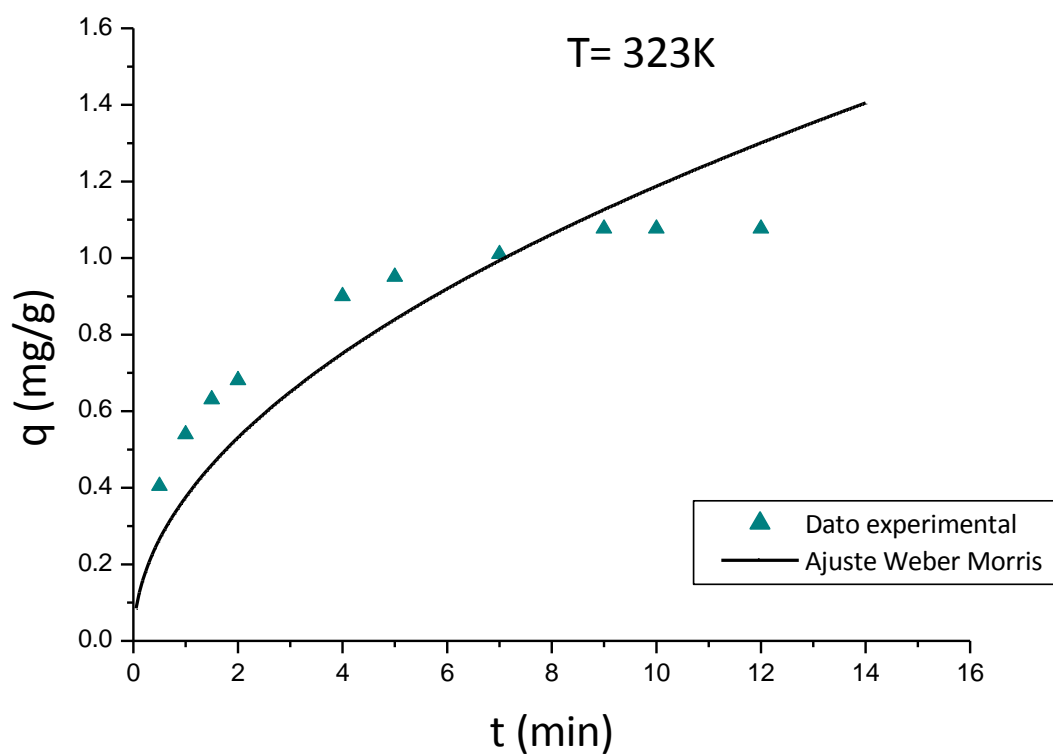


Figura 86. Cinética a 50°C y su ajuste al modelo difusional de Weber Morris.

Dosis de sorbente: 3 g/L, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 0,15 \text{ mM}$, $\text{pH} = 1,5$.

4.3.3.1. Determinación de la energía de activación

A partir de los valores obtenidos de constantes de velocidad y la ecuación de Arrhenius puede construirse un gráfico de cuya pendiente puede calcularse la energía de activación.

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$$

El valor de la pendiente del gráfico fue -10500. A partir del mismo se obtuvo un valor de E_a de + 87,3 kJ/mol. Los datos ajustaron con un R^2 de 0,9811. Teniendo en cuenta el resultado obtenido, el proceso de sorción del sistema se lleva a cabo por un mecanismo de sorción química.

Resultados. Cáscara de naranja.

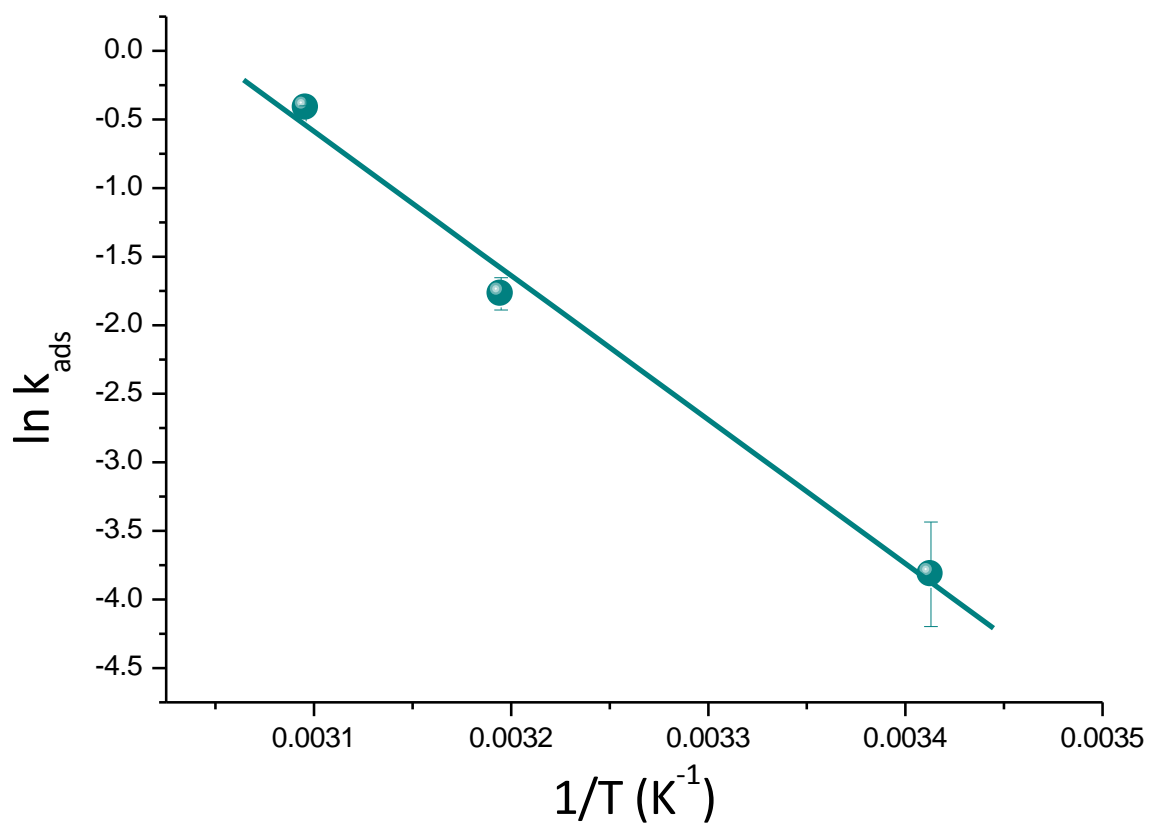


Figura 87. Gráfica de Arrhenius

4.3.4. Experimentos termodinámicos

4.3.4.1. Isotermas de sorción

En la Tabla 49 se resumen los valores de los parámetros obtenidos al ajustar los datos a los cuatro modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Sips) para las 3 temperaturas estudiadas y los valores de R^2 obtenidos para cada uno de los ellos. En las figuras 88 a 90 se muestran las isotermas y los ajustes con los 4 modelos a las distintas temperaturas.

	20 °C	40 °C	50 °C
Modelo de Langmuir			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	36 ± 8	28 ± 5	31 ± 2
K_L (L mg ⁻¹)	0,0038 ± 0,0005	0,0026 ± 0,0003	0,0021 ± 0,0003
R^2	0,9829	0,9891	0,9873
Modelo de Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ⁿ	1,3 ± 0,5	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,2
1/n	0,46 ± 0,06	0,54 ± 0,04	0,56 ± 0,06
R^2	0,9368	0,9721	0,9582
Modelo de Dubinin-Radushkevich			
q_{DR} (mg g ⁻¹)	90 ± 10	66 ± 5	77 ± 4
K_{DR} o β (mol ² J ⁻²) x 10 ⁹	6,7 ± 0,6	6,4 ± 0,3	6,4 ± 0,2
E (kJ mol ⁻¹)	8,6 ± 0,4	8,8 ± 0,2	8,9 ± 0,1
R^2	0,9686	0,9833	0,9960
Modelo de Sips			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	32 ± 3	28 ± 4	26 ± 3
K_s (L mg ⁻¹) ^{-β_s}	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,0009 ± 0,0006
β_s	1,2 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,2
R^2	0,9857	0,9891	0,9904

Tabla 49. Parámetros característicos de los diferentes modelos de isotermas y coeficiente de determinación (R^2).

Resultados. Cáscara de naranja.

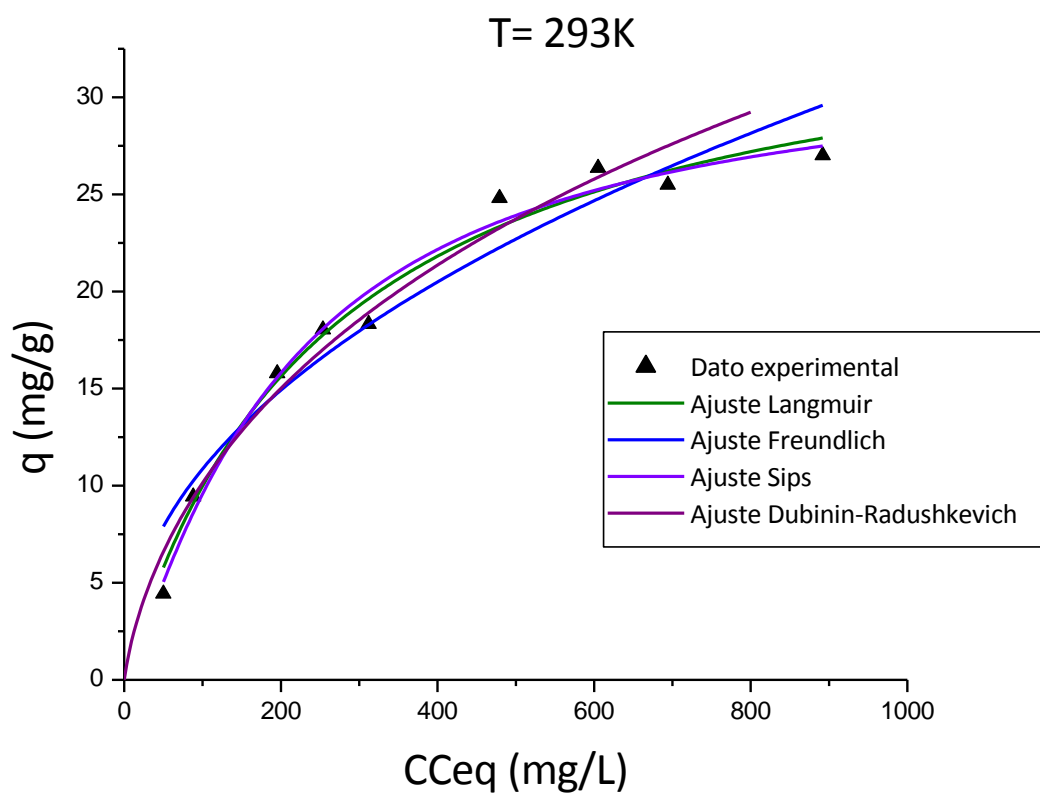


Figura 88. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre cáscara de naranja a 20°C.

Dosis de sorbente: 3 g/L, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 0,3 \text{ mM}$ a 7 mM, pH=1,5.

Resultados. Cáscara de naranja.

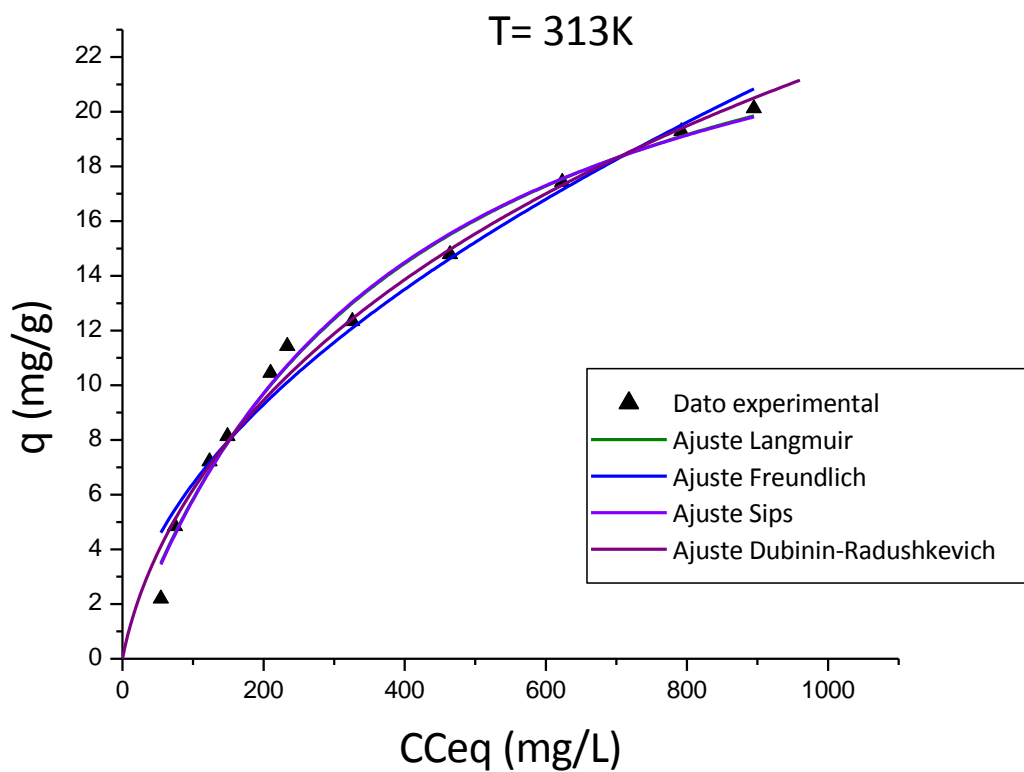


Figura 89. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre cáscara de naranja a 40°C.

Dosis de sorbente: 3 g/L, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 0,3 \text{ mM}$ a 7 mM, pH=1,5

Resultados. Cáscara de naranja.

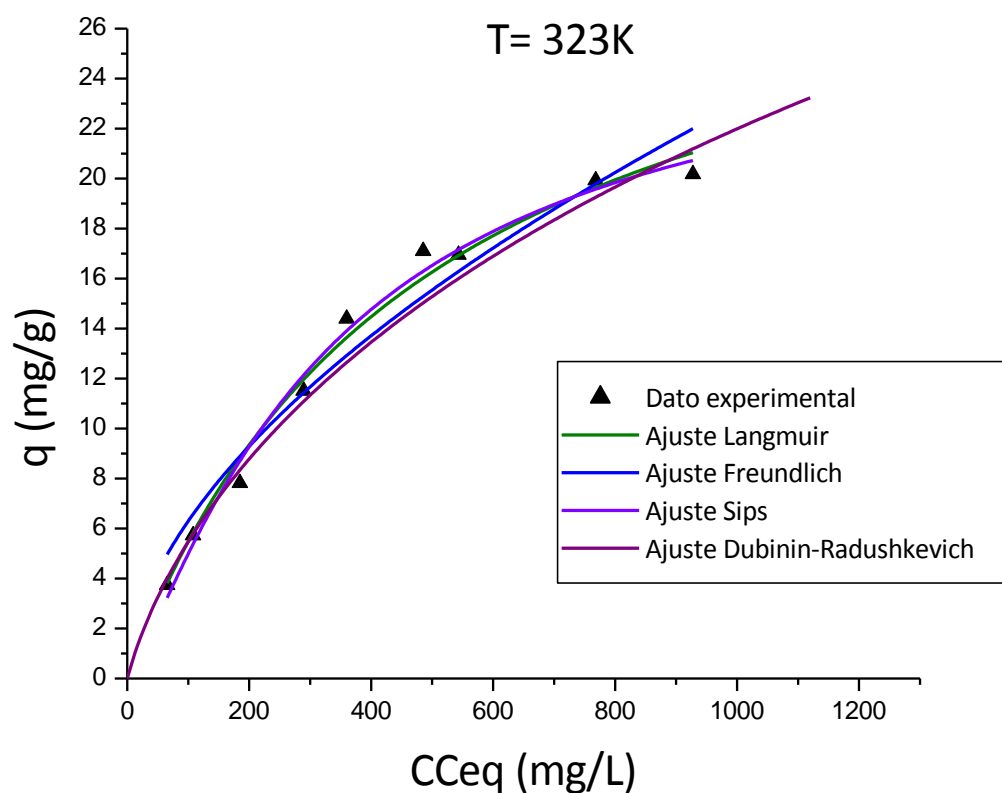


Figura 90. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre cáscara de naranja a 50°C.

Dosis de sorbente: 3 g/L, $[MoO_4^{2-}]_0 = 0,3 \text{ mM}$ a 7 mM, pH=1,5

Resultados. Cáscara de naranja.

Los coeficientes de determinación sugerirían que el modelo de isoterma de Langmuir es un buen modelo para representar este sistema de sorción a las 3 temperaturas estudiadas. La capacidad de sorción máxima disminuye con el incremento de la temperatura de 20°C a 40°C, este resultado se puede deber a la naturaleza exotérmica del proceso de sorción (131,132).

El valor del parámetro E obtenido al ajustar los datos al modelo de Dubinin-Radushkevich (alrededor de 8,8 kJ mol⁻¹, en el rango de temperaturas trabajado) sugeriría que el proceso de sorción ocurre a través de un mecanismo de quimisorción (133).

Teniendo en cuenta que el modelo de Langmuir ofrece un buen ajuste y resulta ser un modelo de dos parámetros, se optó por dicho modelo para la adecuada descripción de los datos experimentales.

Resultados. Cáscara de naranja.

4.3.4.2. Estudios de competencia de sorción

Los parámetros obtenidos de la isoterma de competencia con fosfato se resumen en la Tabla 50 y la Figura 91. Los resultados sugerirían que el agregado de aniones fosfato produciría una disminución del valor de q_{\max} posiblemente como resultado de la competencia por los sitios de sorción cuando estas especies se encuentran presentes. Los valores de K_L no experimentaron cambios significativos ante el agregado de estos aniones, sugiriendo que no se modifica la afinidad de los sitios en la cáscara de naranja por Mo(VI) ante la adición de iones fosfato sino que solo ocurriría una competencia por los sitios de unión.

Parámetro	Sin agregado de otro anión	+ Fosfato 1 mM
q_{\max} (mg/g)	36 ± 8	19 ± 6
K_L (L/mg)	$0,0038 \pm 0,0005$	$0,0032 \pm 0,0006$
R^2	0,9829	0,9834

Tabla 50. Parámetros de ajustes de Langmuir de los datos experimentales de isotermas en presencia de ion competidor

Resultados. Cáscara de naranja.

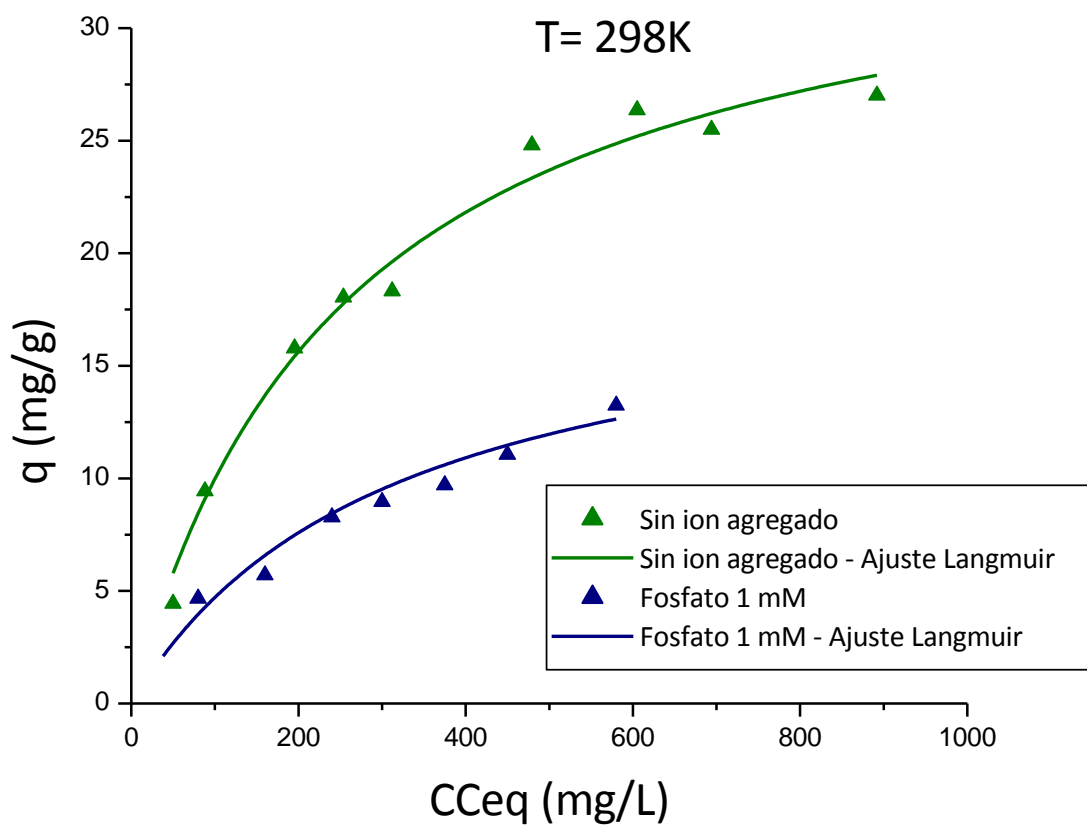


Figura 91. Isotermas de sorción de Mo(VI) sobre cáscara de naranja a 20°C en presencia y ausencia de ion fosfato.

Dosis de sorbente: 3 g/L, $[\text{MoO}_4^{2-}]_0 = 0,3 \text{ mM}$ a 7 mM, pH=1,5.

4.3.4.3. Determinación de parámetros termodinámicos de la reacción de sorción

A partir de los parámetros K_L obtenidos de los ajustes de las isotermas a diferentes temperaturas es posible obtener valores de constantes de equilibrio que permiten calcular los parámetros termodinámicos que caracterizan la reacción de sorción. El procedimiento se detalla en la sección 3.5.2.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 51 y en la Figura 92.

T (K)	K_L (L mg ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)
293	0,0038	-25,4	34	-15,4
313	0,0026	-26,2		
323	0,0021	-26,4		

Tabla 51. Parámetros termodinámicos.

El valor de ΔH° negativo obtenido sugiere que el proceso es exotérmico. Esto implica que la difusión del ión desde el seno de la solución a la superficie del sorbente junto con su posterior unión al mismo libera energía (103,136).

El valor de ΔS° positivo indica un incremento en el desorden de las especies a medida que avanza el proceso.

Los valores de ΔG° negativos, indican que el equilibrio está desplazado hacia la formación de productos, favoreciendo la reacción de sorción sobre el sorbente.

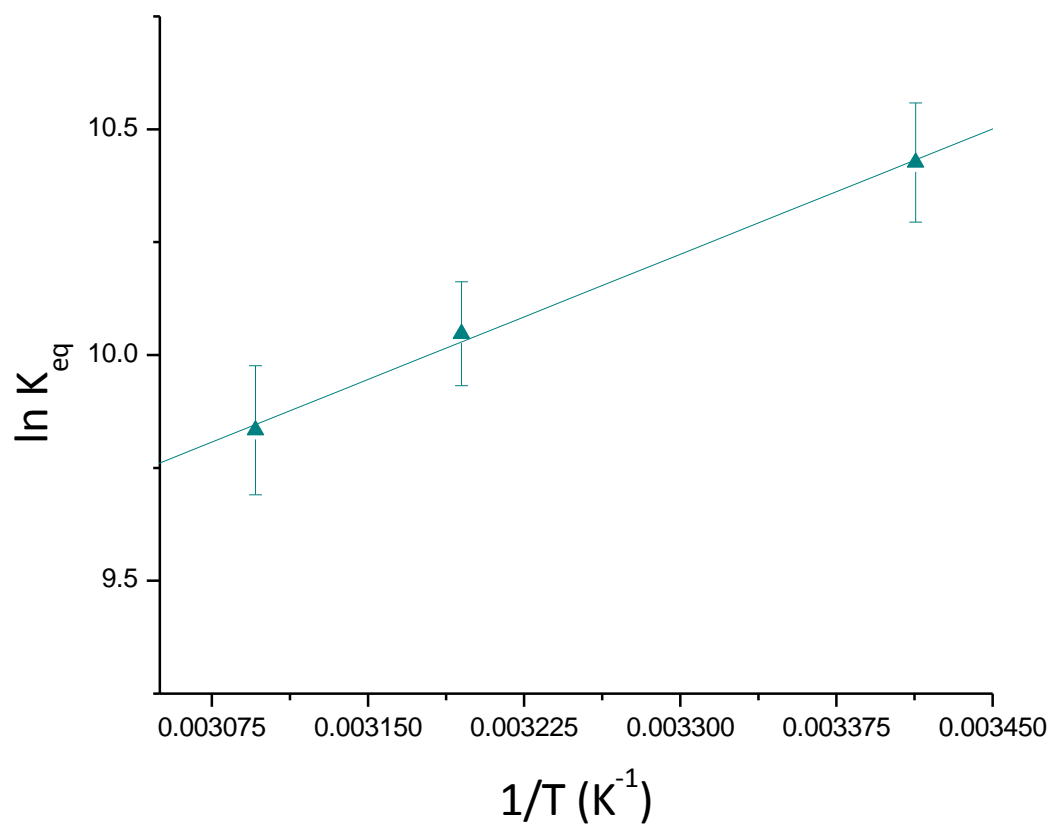


Figura 92. Determinación de los parámetros termodinámicos.

4.3.5. Estudio de sorción continua en columna

Las curvas de ruptura obtenidas a tres alturas de lecho diferentes se muestran en las siguientes figuras junto con su ajuste al modelo de Dosis-Respuesta modificado y Thomas:

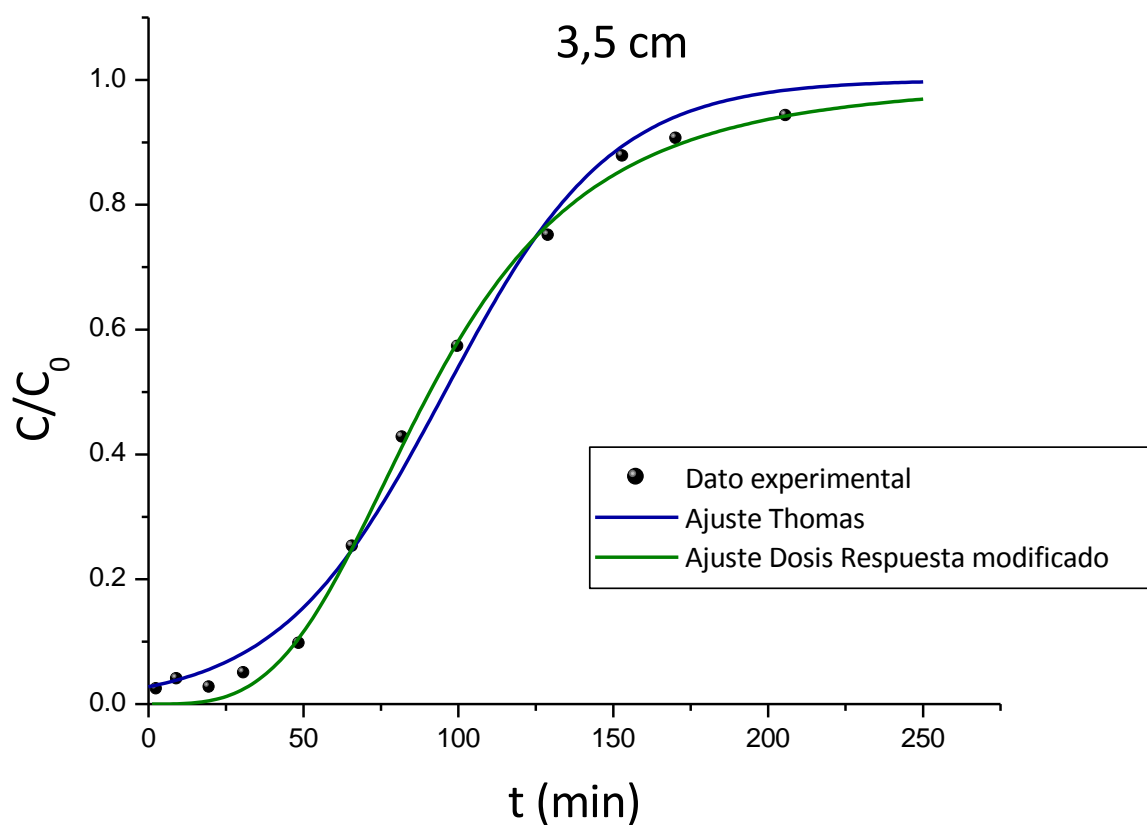


Figura 93. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta modificado y Thomas. Altura 3,5 cm, $C_0 = 55 \text{ mg MoO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$, pH 1,5 y flujo $0,5 \text{ mL min}^{-1}$

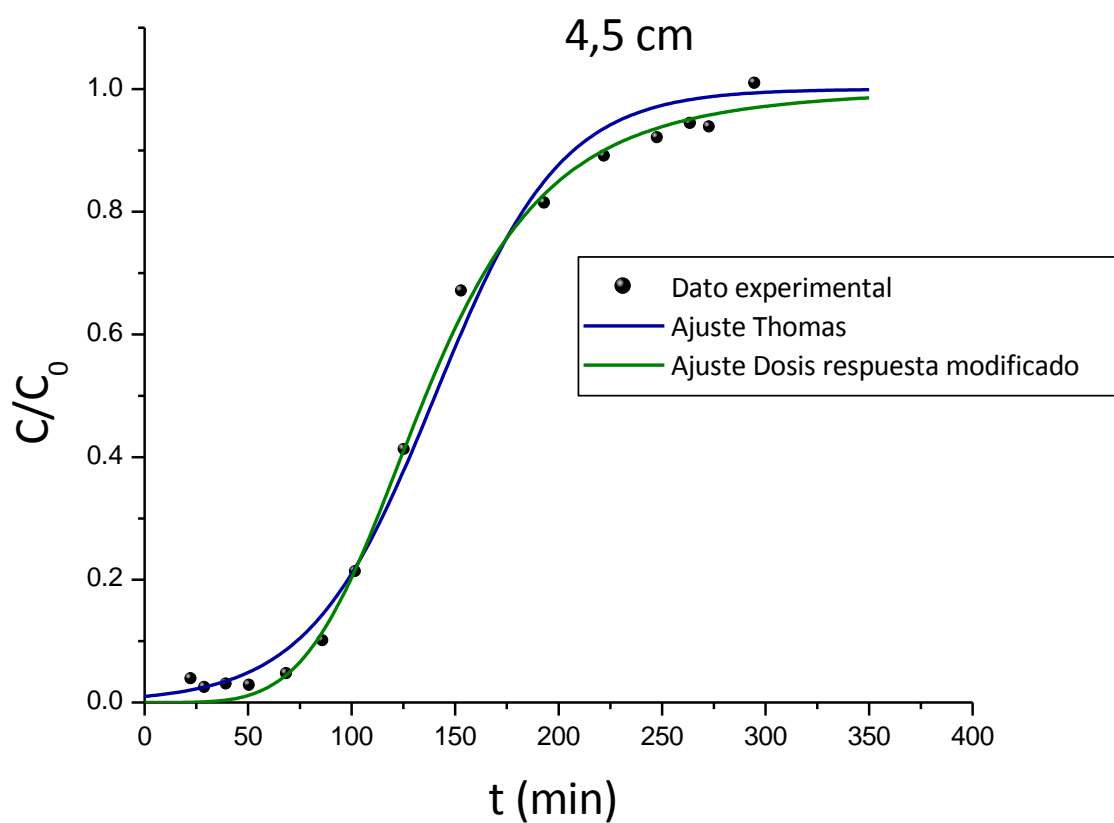


Figura 94. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta modificado y Thomas. Altura 4,5 cm, $C_0 = 55 \text{ mg MoO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$, pH 1,5 y flujo $0,5 \text{ mL min}^{-1}$

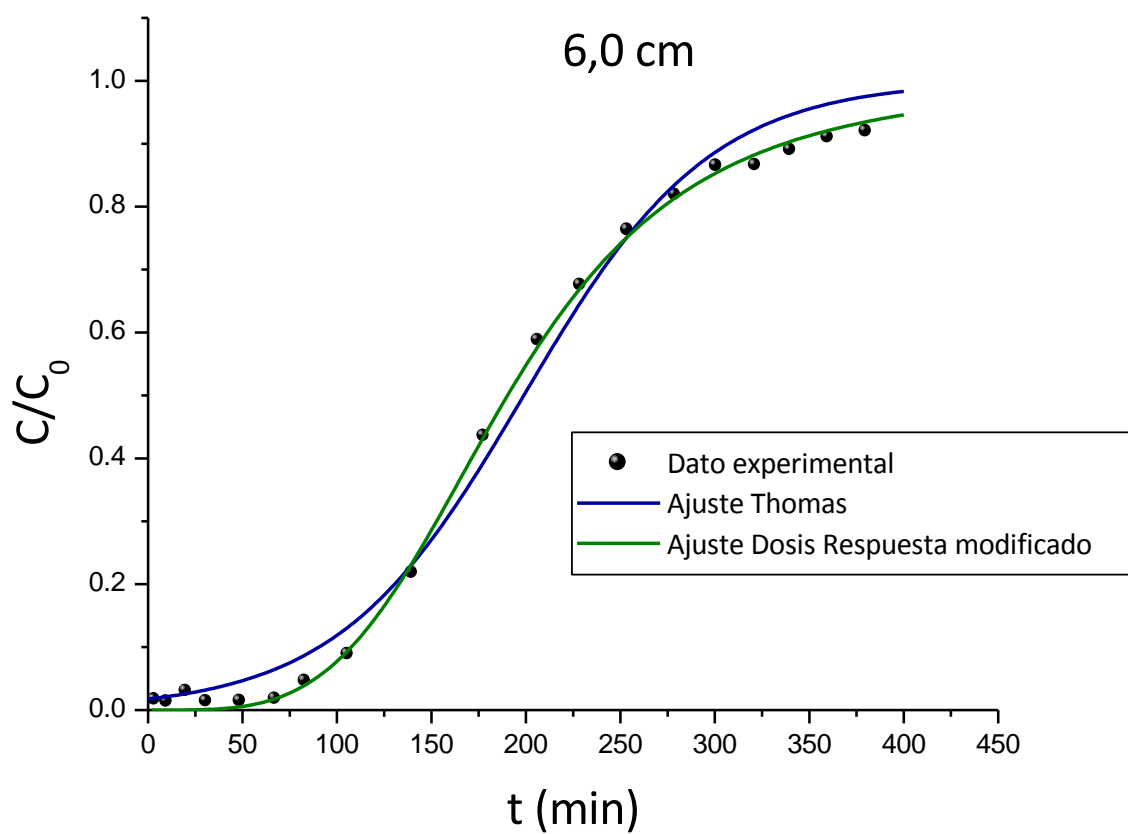


Figura 95. Datos de columna ajustados a los modelos Dosis-Respuesta modificado y Thomas. Altura 6 cm, $C_0 = 55 \text{ mg MoO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$, pH 1,5 y flujo $0,5 \text{ mL min}^{-1}$

Resultados. Cáscara de naranja.

Los parámetros de los ajustes se presentan en la siguiente tabla:

Z (cm)	Modelo de Thomas			Modelo Dosis-Respuesta modificado			
	$k_{Th} \times 10^4$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_{Th} (mg g ⁻¹)	R^2	a	b (mL)	R^2	q_{DR} (mg g ⁻¹)
3,5	7,0 ± 0,4	2,63 ± 0,06	0,9921	3,4 ± 0,1	45,4 ± 0,6	0,9973	2,50 ± 0,03
4,5	6,0 ± 0,4	3,22 ± 0,07	0,9916	4,5 ± 0,2	67,9 ± 0,8	0,9971	3,11 ± 0,03
6,0	4,0 ± 0,2	3,42 ± 0,06	0,9907	3,9 ± 0,1	95,1 ± 0,7	0,9989	3,27 ± 0,04

$C_0 = 55 \text{ mg MoO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$; $Q = 0,50 \text{ mL min}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1,5$

Tabla 52. Parámetros de los ajustes a los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta modificado

Los parámetros experimentales de la curva de ruptura se resumen a continuación:

Z(cm)	Valores experimentales			
	t_b (min)	t_{50} (min)	t_{sat} (min)	q_{exp} (mg g ⁻¹)
3,5	48	90	206	2,7
4,5	86	135	273	2,9
6,0	105	192	340	3,5

$C_0 = 55 \text{ mg MoO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$; $Q = 0,50 \text{ mL min}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1,5$, t_{sat} : 90%

Tabla 53. Valores experimentales obtenidos.

Resultados. Cáscara de naranja.

Se observa que conforme aumenta la altura de lecho de la columna ocurre un aumento en el valor del t_b , t_{50} y t_{sat} . La capacidad máxima de sorción del lecho aumentó al aumentar la altura del mismo. Los valores predichos por el modelo de Thomas de forma teórica son similares a los valores obtenidos experimentalmente.

De forma similar a lo observado con quitosano, si bien ambos modelos describieron razonablemente bien los datos experimentales, se consideró que el que mejor describe las curvas de quiebre experimentales es el modelo de Dosis Respuesta modificado debido a que la curva de ajuste se aproximó más a los datos experimentales que el otro modelo.

4.3.5.1. Escalado y ajustes al modelo profundidad de lecho y tiempo de servicio (Bed Depth Service Time o BDST)

Los gráficos de iso-concentración para la remoción de iones molibdato obtenidos a valores de C_t/C_0 de 5%, 20%, 50% y 80% se muestran en la Figura 96.

Los parámetros del ajuste de los datos de las distintas alturas al modelo BDST se enumeran en la siguiente tabla:

C_t/C_0 %	$k_{BDST} \times 10^3$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N_0 (mg L ⁻¹)	R^2
5	1,8	334	0,8549
20	0,55	546	0,9795
50	-	528	0,9354
80	-0,49	950	0,9989

$C_0 = 55$ mg MoO₄²⁻ L⁻¹ ; $v = 0,32$ cm min⁻¹ ; $T = 20$ °C ; pH = 1,5; $Z = 3,5, 4,5$ y $6,0$ cm.

Tabla 54. Parámetros del ajuste al modelo BDST.

Resultados. Cáscara de naranja.

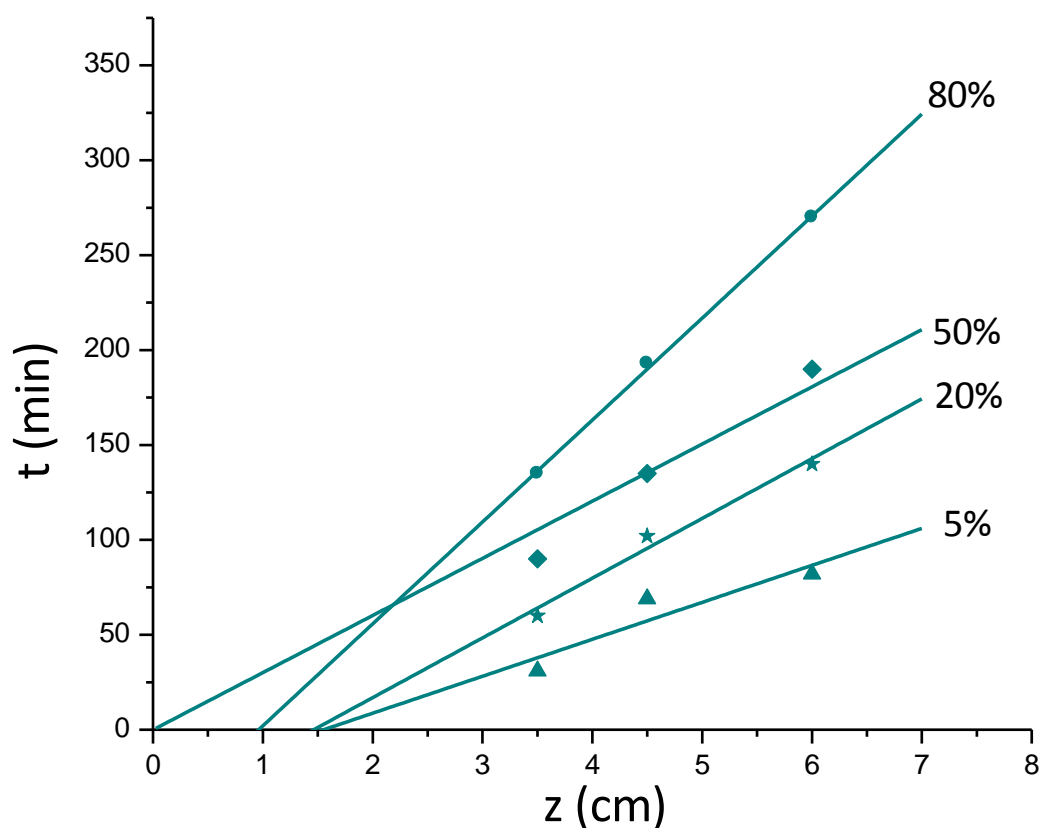


Figura 96. Gráfico tiempo de servicio versus altura de lecho.

A diferencia de los otros sorbentes estudiados, la cáscara de naranja no ajustó de manera satisfactoria al modelo BDST; se observó una diferencia importante entre los datos experimentales y las curvas de los ajustes para C_t/C_0 igual a 5% y 50%. Se observó que los valores de k_{BDST} no resultaron similares al aumentar la relación C_t/C_0 e incluso el valor de la constante k_{BDST} obtenido para C_t/C_0 igual a 80% arrojó un valor negativo, lo cual no tendría sentido fisicoquímico. Si bien se observó un aumento general de N_0 al aumentar los valores de C_t/C_0 , entre los valores de 20% y 50%, se observó una disminución en el valor de N_0 .

Resultados. Cáscara de naranja.

A partir de estos resultados se puede concluir que si bien se observa que al aumentar la altura del lecho se produce un aumento en los tiempos de quiebre y saturación (debido a que la columna es capaz de retener una mayor cantidad de sorbato), no es posible utilizar este modelo para predecir adecuadamente el comportamiento de estos tiempos de servicio como función de la altura del lecho. En este caso habría que aplicar otros métodos de cálculo numérico para poder predecir el comportamiento de curvas de quiebre a mayores alturas de lecho.

4.3.5.2. Estudio de desorción en columna

Durante los experimentos de desorción en columna con hidróxido de sodio se observó un cambio de coloración en la solución de salida, sugiriendo que el desorbente produce la liberación de componentes coloreados solubles. Esto podría indicar que durante el proceso de desorción el sorbente es degradado como producto del tratamiento. Resultaría necesario entonces realizar estudios con otras especies para lograr la desorción eficiente del molibdato unido a la cáscara de naranja.

4.4. Mecanismos de sorción

A partir de la interpretación de los resultados obtenidos, resulta atractivo plantear un posible mecanismo que describa la forma a través de la cual ocurriría la remoción de los iones de Mo(VI), con cada uno de los distintos sorbentes estudiados.

4.4.1. Alga verde *S. pacifica*

Como se describió anteriormente, los estudios cinéticos a varias temperaturas permitieron calcular el valor de energía de activación (E_a) de la reacción, que junto con el valor del parámetro E observado del ajuste de Dubinin-Radushkevich, sugirieron que se trataría de un proceso de sorción química.

El análisis EDS confirmó la presencia de Mo en la superficie de alga y el análisis de los espectros FTIR sugirió que grupos oxidrilos y carboxilos estarían involucrados en el proceso de sorción. El valor de pH en el punto de carga cero resultó de 5,5 por lo que en las condiciones de trabajo, el material estaría cargado positivamente. El molibdeno(VI) presenta una especiación algo compleja; a valores de pH mayores a 6 predomina el anión molibdato (MoO_4^{2-}), pero a valores menores y a concentraciones relativamente altas predominan especies polinucleares. Dependiendo de las condiciones, el número de átomos de Mo presente puede variar aunque usualmente se encuentra entre 6 y 8 (17). Estas especies presentan una carga negativa que puede ser atraída por la superficie de carga opuesta del alga. Esta atracción podría facilitar una posterior interacción entre el anión polinuclear y grupos hidroxilo o ácido carboxílico para la formación de un enlace entre Mo(VI) y el sorbente. En base a los resultados observados, se propuso un posible mecanismo para la reacción de sorción esquematizado en la Figura 97.

Resultados. Mecanismos

Los resultados observados en los experimentos de desorción con hidróxido de sodio podrían explicarse considerando que los iones hidróxido podrían actuar como nucleófilos que romperían los enlaces entre el molibdeno y el sorbente, liberando el anión molibdato y regenerando los grupos originalmente presentes.

De acuerdo al esquema propuesto, un medio ácido favorecería la unión del sorbato, confirmando los resultados obtenidos durante el análisis de los factores que afectan la remoción.

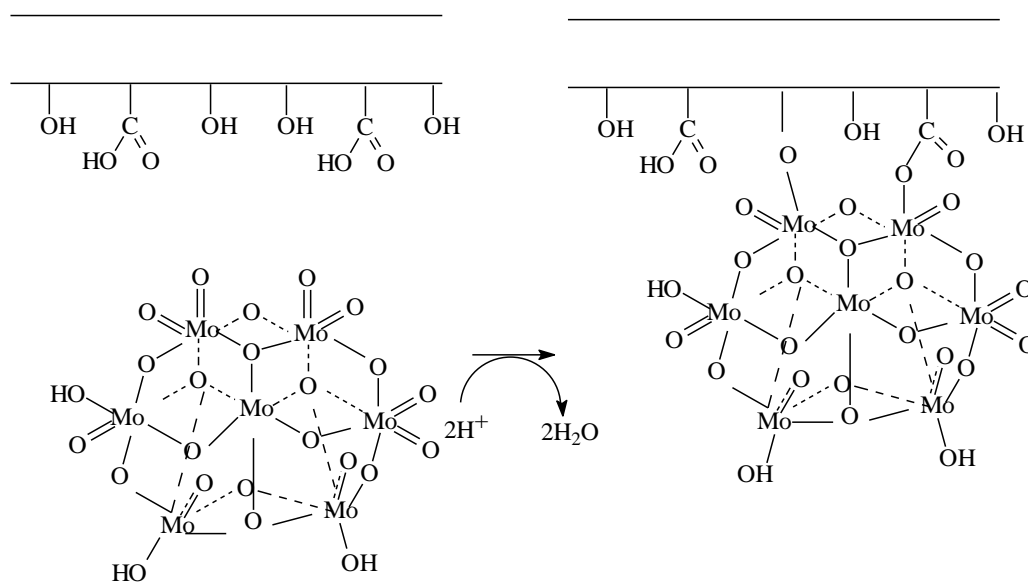


Figura 97. Mecanismo propuesto para la remoción de Mo(VI) por el alga verde *Spongomorpha pacifica*.

4.4.2. Quitosano

Al igual que el alga verde, los estudios cinéticos y termodinámicos con el quitosano sugirieron que se trataría de un proceso de sorción química.

También se confirmó la presencia de Mo en la superficie de las esferas por análisis EDS y el análisis por FTIR sugeriría que grupos oxidrilos están involucrados en el proceso de sorción. El valor de pH en el punto de carga cero resultó de 6,3 por lo que en las condiciones de trabajo (pH 2,7), el polímero estaría cargado positivamente. Como se mencionó anteriormente, el molibdeno(VI) en estas condiciones forma especies polinucleares cargadas negativamente que podrían ser atraídas por los grupos amino protonados del polímero. Esta atracción podría facilitar una posterior interacción entre el anión polinuclear y grupos hidroxilo para la formación de un enlace. En base a los resultados observados, se propuso un posible mecanismo para la reacción de sorción esquematizado en la Figura 98.

Como se discutió anteriormente, los resultados observados en los experimentos de desorción con hidróxido de sodio podrían explicarse considerando que los iones hidróxido actuarían como nucleófilos liberando el anión molibdato y regenerando los grupos originalmente presentes.

De forma similar a lo observado con alga verde, un medio ácido favorecería la unión del sorbato, confirmando los resultados obtenidos durante el análisis de los factores que afectan la remoción.

Resultados. Mecanismos

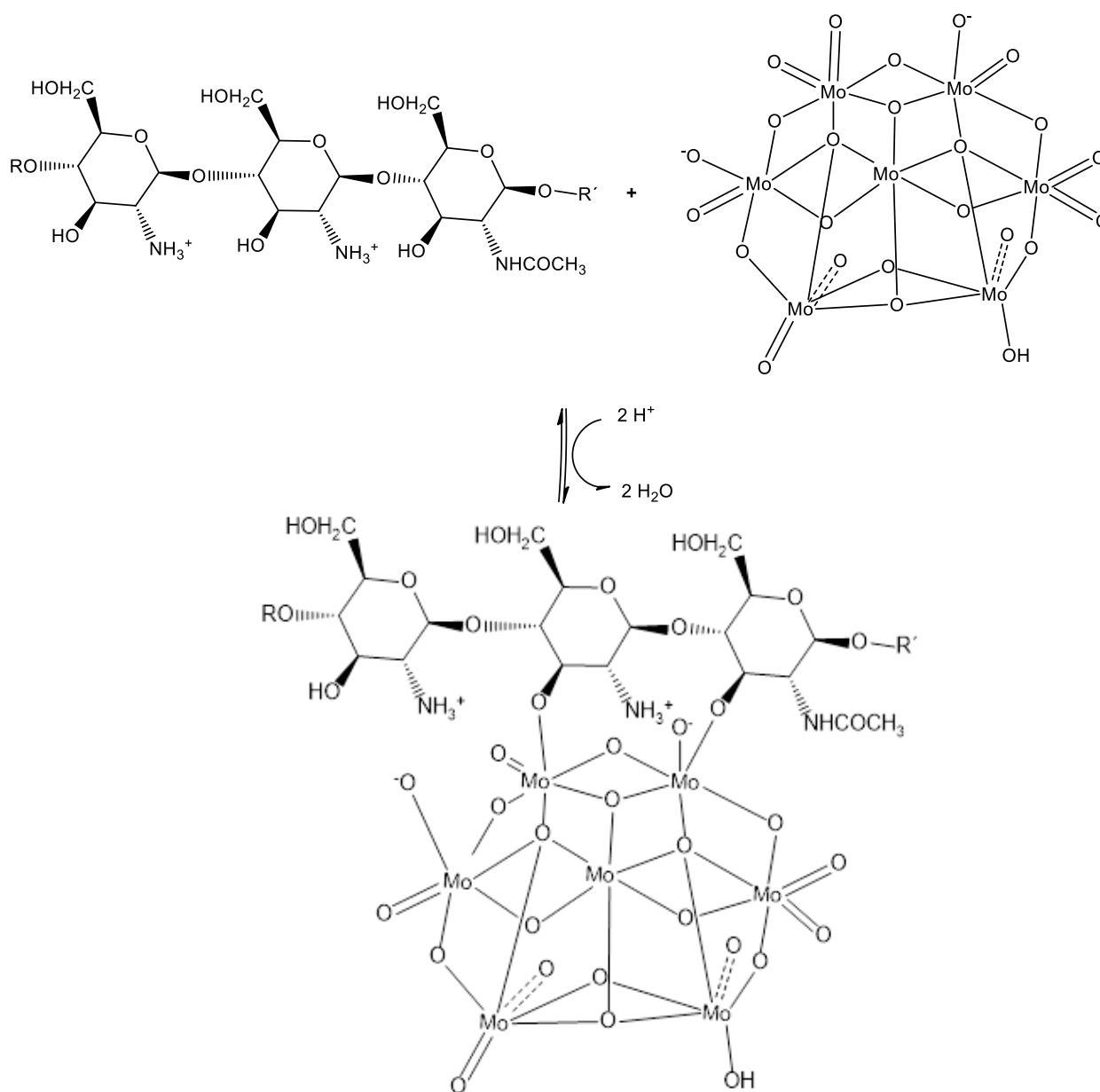


Figura 98. Mecanismo propuesto para la remoción de Mo(VI) por el polímero quitosano.

4.4.3. Cáscara de naranja

Al igual que los sorbentes anteriores, tanto los estudios cinéticos y termodinámicos sugirieron que se trataría de un proceso de sorción química.

El análisis EDS confirmó la presencia de Mo en la superficie del sorbente y el análisis por FTIR sugeriría que grupos oxidrilos y carboxilos están involucrados en el proceso de sorción. Como se mencionó anteriormente, el molibdeno(VI) en estas condiciones (pH 1,5) se encuentra bajo la forma de especies polinucleares cargadas negativamente que podrían ser atraídas por la superficie de carga opuesta del sorbente. Esta atracción podría facilitar una posterior interacción entre el anión polinuclear y grupos hidroxilo o ácido carboxílico para la formación de un enlace con el sorbente. En base a los resultados observados, se propuso un posible mecanismo para la reacción de sorción esquematizado en la Figura 99.

De forma similar a lo observado con los otros sorbentes, un medio ácido favorecería la unión del sorbato, confirmando los resultados obtenidos durante el análisis de los factores que afectan la remoción.

Resultados. Mecanismos

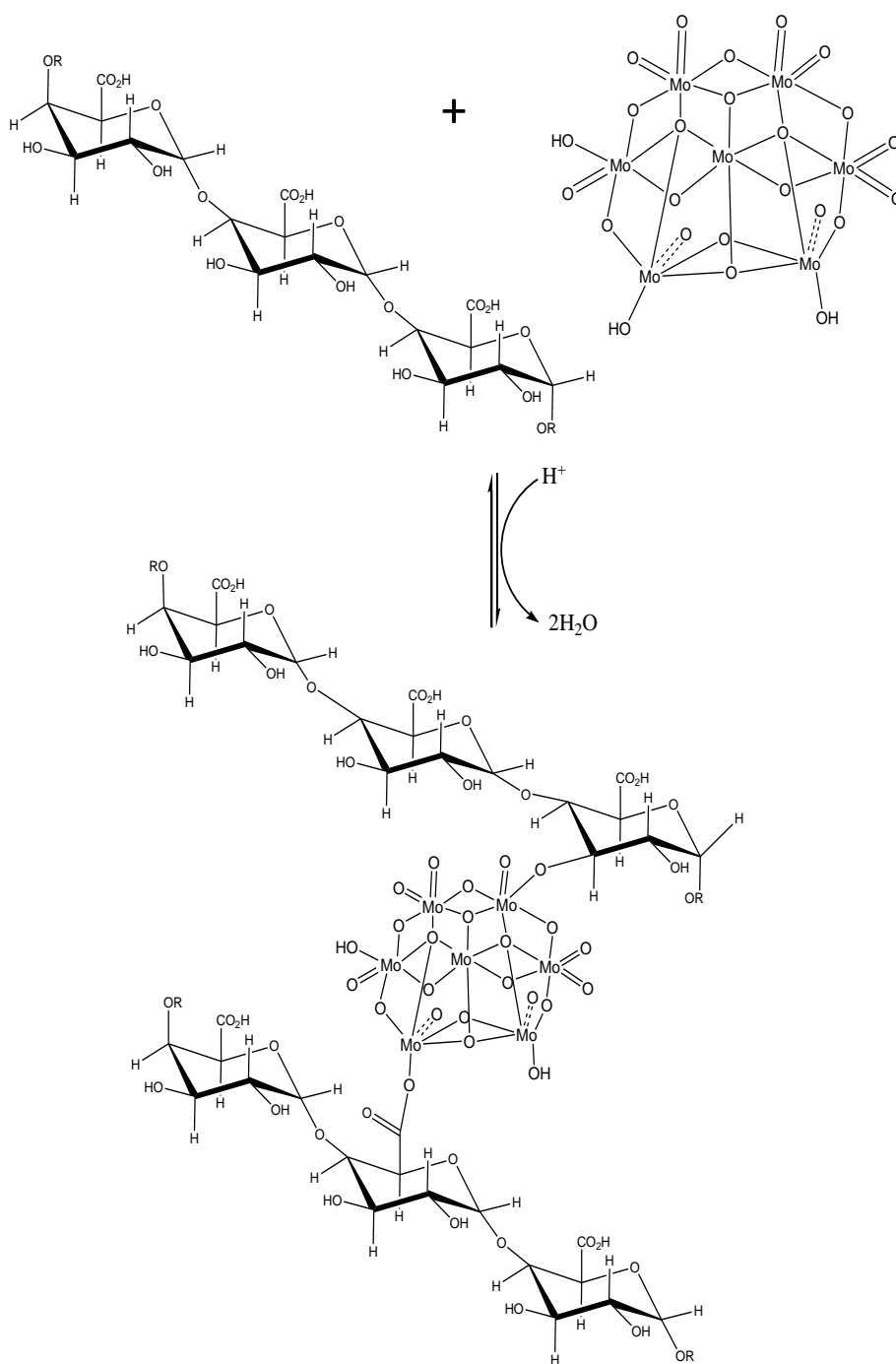


Figura 99. Mecanismo propuesto para la remoción de Mo(VI) por pectina de la cáscara de naranja.

Resultados. Comparación entre materiales

A partir de los resultados obtenidos puede realizarse un análisis y comparación sobre el rendimiento de los mismos en la remoción de iones molibdato tanto en lote como en columna.

El alga verde *Spongomorpha pacifica* resultó el sorbente con mejor desempeño en estudios en lote en términos de su capacidad de remoción; presentando un valor de q_{max} calculado a partir de su ajuste al modelo de Langmuir de alrededor de 1300 mg g^{-1} . Un valor similar (1280 mg g^{-1}) fue reportado en literatura al utilizar una resina de quitosano magnética modificada para remover Mo(VI) en solución (146). El material presentó dificultades para operar en un sistema continuo. Fue necesario formar un gel para cargar la columna con el material debido a que el mismo retenía un gran volumen de agua y generaba una alta presión en el sistema. La formación de este gel permitió operar en columna, pero sólo a caudales bajos. Por otro lado, el experimento de desorción en columna con hidróxido de sodio arrojó valores poco eficientes, dificultando la reutilización del lecho en varios ciclos. Con estos resultados en mente, el bajo costo y fácil acceso al mismo debido a que se trata de un residuo, y junto a su capacidad de remoción, este material podría resultar un sorbente atractivo para continuar estudios de remediación de iones de Mo(VI) y de otros iones metálicos en la modalidad de lote para su eventual aplicación a escalas mayores.

Las esferas de quitosano presentaron una capacidad de remoción en lote de 265 mg g^{-1} y el quitosano en un estado de polvo fino permitió trabajar en columna a valores de flujo más altos que los otros sorbentes estudiados, una característica atractiva al proyectar el escalado del proceso a dimensiones mayores. La diferencia observada entre las capacidades de remoción en lote y en columna podría atribuirse al estado físico en el que se encuentra el polímero, siendo más accesible al sorbato cuando está presente como polvo en comparación a cuando se encuentra formando un gel dentro de la esfera. Una posible desventaja que se podría considerar es que de los materiales estudiados este sería el que presenta un mayor costo ya que se trata de un polímero obtenido luego de un proceso de

Resultados. Comparación entre materiales

purificación. Sin embargo, la materia prima que da origen al polímero constituye un residuo abundante y de fácil acceso en algunas industrias. Un estudio que podría realizarse sería evaluar cuanto afecta al proceso de remoción el nivel de pureza del quitosano utilizado y el tipo de materia prima del cual proviene. Si la presencia de impurezas no afecta de forma significativa, esto permitiría abaratar costos en la obtención del polímero para utilizarlo como sorbente.

La cáscara de naranja presentó el menor de los valores de capacidad de remoción en lote con un valor de 36 mg g^{-1} . Este valor resulta similar a los observados en trabajos donde se estudió la remoción de molibdato utilizando un sorbente derivado de hierro ($10,39 \text{ mg g}^{-1}$) y goetita ($25,9 \text{ mg g}^{-1}$) (147,148). La necesidad de trabajar a caudales bajos para evitar aumentos de presión dentro de la columna y la degradación del sorbente observada durante el estudio de desorción representan obstáculos que limitan el uso de este material en un sistema continuo, restringiéndolo a ser utilizado en la modalidad de lote. A pesar de estas desventajas, de los materiales estudiados la cáscara de naranja resultaría el sorbente de más fácil acceso por tratarse de un residuo de la industria regional, por lo que además resultaría de bajo costo.

CONCLUSIONES

Conclusiones

En el presente trabajo de tesis doctoral se estudió la capacidad de sorción del alga verde *Spongomorpha pacifica*, el polímero quitosano y la cáscara de naranja para remover iones de Mo(VI) de soluciones acuosas. Los estudios se realizaron en lotes y en columnas de lecho fijo, para su potencial aplicación a la remediación de aguas contaminadas por dicho ion.

La caracterización de los sorbentes usados arrojó valores de pH en el punto de carga cero de 5,5; 6,3 y 3,5 para el alga verde, quitosano y cáscara de naranja, respectivamente. El quitosano presentó un grado de desacetilación de 76,2% determinado por ^1H RMN. El análisis termogravimétrico de una muestra de esferas de quitosano tratada con iones de Mo(VI) confirmó la presencia de una cantidad similar a la calculada a partir de un experimento de sorción en lote.

En sistemas en lote, se optimizaron los factores que afectan el proceso de sorción utilizando la metodología de superficie de respuesta, a partir de diseños experimentales del tipo central compuesto. Los resultados señalaron que la remoción de los iones se ve favorecida en medio ácido y que depende de la dosis de sorbente utilizada. A estos valores de pH, las superficies de los sorbentes se verían cargadas positivamente y podrían atraer a las especies cargadas negativamente de Mo(VI).

Los estudios cinéticos mostraron que el proceso de sorción en el caso del alga verde siguió una cinética de pseudo-primer orden, mientras que para el quitosano y la cáscara de naranja siguieron una cinética de pseudo-segundo orden. Los valores de energía de activación mayores a 4 kJ mol^{-1} indicaron que los procesos de sorción fueron del tipo químico.

Los estudios termodinámicos del proceso de sorción sugirieron que el modelo de Langmuir describe de forma satisfactoria los datos experimentales para los tres sorbentes estudiados.

Conclusiones.

A partir de los ajustes al modelo se calcularon valores de capacidad máxima de sorción de 1300 mg g^{-1} ($8,1 \text{ mmol g}^{-1}$), 265 mg g^{-1} ($1,6 \text{ mmol g}^{-1}$) y 36 mg g^{-1} ($0,225 \text{ mmol g}^{-1}$) para alga verde, quitosano y cáscara de naranja, respectivamente. La presencia de iones fosfato produce una disminución en esta capacidad, en todos los sorbentes estudiados.

El cálculo de los parámetros termodinámicos del proceso sugirió que, en el caso del alga verde, el mismo es espontáneo, endotérmico, y favorecido entrópicamente; en el caso del quitosano el proceso es espontáneo, exotérmico y desfavorecido entrópicamente y en el caso de la cáscara de naranja, el proceso es espontáneo, exotérmico y favorecido entrópicamente.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los sorbentes sugerirían la aparición de cambios morfológicos en la superficie de los mismos luego de la exposición a iones de Mo(VI). Los espectros FT-IR de los sorbentes sugirieron que en la unión de iones de Mo(VI) a la superficie del sorbente participan grupos hidroxilos y/o carboxilos.

Los estudios en columnas de lecho fijo revelaron que los sorbentes propuestos son capaces de retener iones de Mo(VI) en sistemas continuos. El modelo de Dosis-Respuesta modificado describe adecuadamente las curvas de ruptura de todos los sorbentes en las condiciones ensayadas. El aumento de la altura de lecho produjo un aumento en los tiempos para que ocurra la saturación del mismo y en el caso del alga verde y el quitosano se observaron buenos ajustes al modelo de altura de lecho y tiempo de servicio (BDST). Esto permitió calcular la altura mínima necesaria para que una columna operando en las condiciones utilizadas devuelva un efluente con una concentración menor a 5 mg L^{-1} ; y además permitiría realizar un escalado a alturas de lecho mayores y estimar la concentración de salida del efluente a diferentes tiempos. Utilizando el quitosano como sorbente se simuló un agua subterránea real (de matriz compleja) contaminada con iones de Mo(VI) y se estudió la capacidad de reutilización del lecho luego de un ciclo de desorción con hidróxido de sodio. Se observó una desorción eficiente con la solución alcalina, pero se produjo una disminución en el rendimiento al observar que el tiempo en alcanzar el 5% de

Conclusiones.

la concentración de entrada disminuyó en un 70%. En el caso del alga verde, la desorción con hidróxido de sodio no resultó eficiente; mientras que con cáscara de naranja se observó la degradación del material al ser tratado con el desorbente.

Los resultados obtenidos sugieren que los sorbentes estudiados presentan variados niveles en su capacidad de remover iones de Mo(VI) en solución; y de los tres, el quitosano resultó el más atractivo debido a su buen rendimiento tanto en lote, bajo la forma de esfera, como en columnas empacadas con el polímero como material particulado debido a sus valores de capacidad máxima de sorción y tolerancia a operar a flujos más altos que los otros sorbentes.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

Referencia bibliográfica

1. Asamblea General de las Naciones Unidas. «El derecho humano al agua y al saneamiento.» [Internet]. [citado 3 de diciembre de 2018]. Disponible en: http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/pdf/human_right_to_water_and_sanitation
2. Shiklomanov I. World fresh water resources. En: Gleick PH, editor. Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources. 1993.
3. FAO. AQUASTAT. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [Internet]. 2016 [citado 25 de julio de 2018]. Disponible en: http://www.fao.org/nr/water/aquastat/countries_regions/arg/indexesp.stm
4. Calcagno A., Mendiburo N. GNM. Agua para el Siglo XXI, de la Visión a la Acción. 2000.
5. La contaminación ambiental en la Argentina. Problemas y opciones. Buenos Aires; 1995.
6. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. J Environ Manage [Internet]. 2011;92(3):407-18. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
7. Kang SY, Lee JU, Moon SH, Kim KW. Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. Chemosphere. 2004;56(2):141-7.
8. Gode F, Pehlivan E. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. J Hazard Mater. 2006;136(2):330-7.
9. Vijayaraghavan K, Yun YS. Bacterial biosorbents and biosorption. Biotechnol Adv. 2008;26(3):266-91.
10. Park D, Yun Y-S, Park JM. The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnol Bioprocess Eng. 2010;15(1):86-102.
11. Modak JM, Natarajan KA. Biosorption of metals using nonliving biomass - a review. Miner Met Proc. 1995;12(12):189-96.
12. Ullrich AH, Smith MW. The biosorption process of sewage and waste treatment. Sew Ind Wastes. 1951;23:1248-53.
13. Stasiak M. Application of biosorption process for renovation of waste waters at chemical industry. Przem Chem. 1969;48:426-8.
14. Ames Crosta Mills & Company Ltd. and J. R. Sander- son. Apparatus for the

Referencia bibliografía.

- biological treatment of waste water by the biosorption process. Gran Bretaña; 1973.
15. International Molybdenum Association [Internet]. [citado 25 de julio de 2018]. Disponible en: <https://www.imoa.info/molybdenum>
 16. Molybdenum metal & alloys [Internet]. Disponible en: <https://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-metal-alloys.php>
 17. Smedley PL, Kinniburgh DG. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. Appl Geochemistry [Internet]. 2017;84:387-432. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.008>
 18. Morrison SJ, Spangler RR. Extraction of Uranium and Molybdenum from Aqueous Solutions: A Survey of Industrial Materials for Use in Chemical Barriers for Uranium Mill Tailings Remediation. Environ Sci Technol. 1992;26(10):1922-31.
 19. Zhang M, Reardon EJ. Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. Environ Sci Technol. 2003;37(13):2947-52.
 20. World Health Organization (WHO). Molybdenum in Drinking-water. WHO Press. 2011;
 21. J. HE. SYMPTOMS OF MOLYBDENUM DEFICIENCY IN PLANTS. Soil Sci. 1956;81(3):159-72.
 22. Burgess BK, Lowe DJ. Mechanism of Molybdenum Nitrogenase. Chem Rev [Internet]. 1996;96(7):2983-3012. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr950055x>
 23. Hille R. The Mononuclear Molybdenum Enzymes. Chem Rev. 1996;96(7):2757-816.
 24. Stiefel EI. Molybdenum bolsters the bioinorganic brigade. Vol. 272, Science. 1996. p. 1599-600.
 25. Wang D. Redox chemistry of molybdenum in natural waters and its involvement in biological evolution. Front Microbiol. 2012;3(DEC).
 26. Adams JF. Yield responses to molybdenum by field and horticultural crops. 1997;
 27. Hale KL. Molybdenum Sequestration in Brassica Species. A Role for Anthocyanins? PLANT Physiol [Internet]. 2001;126(4):1391-402. Disponible en: <http://www.plantphysiol.org/content/126/4/1391.short>
 28. Gupta UC, editor. Symptoms of molybdenum deficiency and toxicity in crops. En: Molybdenum in Agriculture. Cambridge University Press; 1997.

Referencia bibliografía.

29. Mortvedt J. Sources and methods for molybdenum fertilization of crops. En: Gupta UC, editor. Molybdenum in Agriculture. 1997. p. 171-81.
30. Sciences NA of. Recommended Dietary Allowances. 10th ed. 1989.
31. Food and Nutrition Board Institute of Medicine. Chapter 11: Molybdenum. En: Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. Washington DC, USA; 2001. p. 420-41.
32. Wahl B, Reichmann D, Nicks D, Krompholz N, Havemeyer A, Clement B, et al. Biochemical and spectroscopic characterization of the human mitochondrial amidoxime reducing components hmARC-1 and hmARC-2 suggests the existence of a new molybdenum enzyme family in eukaryotes. J Biol Chem. 2010;285(48):37847-59.
33. Risk assessment: Molybdenum. 2003.
34. WHO WHO. Guidelines for drinking-water quality. WHO. 2011.
35. Clarke NJ, Laurie SH. The copper-molybdenum antagonism in ruminants. I. The formation of thiomolybdates in animal rumen. J Inorg Biochem. 1980;12(1):37-43.
36. Gould L, Kendall NR. Role of the rumen in copper and thiomolybdate absorption. Vol. 24, Nutrition Research Reviews. 2011. p. 176-82.
37. Helz GR, Erickson BE. Extraordinary stability of copper(I)-tetrathiomolybdate complexes: Possible implications for aquatic ecosystems. Environ Toxicol Chem. 2011;30(1):97-102.
38. Suttle NF. The interactions between copper, molybdenum, and sulfur in ruminant nutrition. Annu Rev Nutr. 1991;11:121-40.
39. Xiao-yun S, Guo-Zhen D, Hong L. Studies of a naturally occurring molybdenum-induced copper deficiency in the yak. Vet J. 2006;171(2):352-7.
40. Bradford GR, Bakhtar D, Westcot D. Uranium, vanadium, and molybdenum in saline waters of California (USA). J Environ Qual. 1990;19(1):105-8.
41. Thornton I, Webb JS. Geochemistry and health in the United Kingdom. Philos Trans R Soc Biol Sci. 1979;
42. Thornton I. Trace elements in soils and pasture herbage on farms with bovine hypocupraemia. J Agric Sci. 1987;108(3):591-7.
43. Barceloux DG, Barceloux DG. MOLYBDENUM. 1999;37(2):231-7.
44. Nicolli HB, Suriano JM, Gomez Peral MA, Ferpozzi LH, Baleani OA. Groundwater

Referencia bibliografía.

- contamination with arsenic and other trace elements in an area of the pampa, province of Córdoba, Argentina. *Environ Geol Water Sci*. 1989;14(1):3-16.
45. Nicolli HB, García JW, Falcón CM, Smedley PL. Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Salí River Basin, Tucumán Province, Argentina. *Environ Geochem Health*. 2012;34(2):251-62.
 46. Bhattacharya P, Claesson M, Bundschuh J, Sracek O, Fagerberg J, Jacks G, et al. Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Sci Total Environ*. 2006;358(1-3):97-120.
 47. Smedley PL, Nicolli HB, Macdonald DMJ, Barros AJ, Tullio JO. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl Geochemistry*. 2002;17(3):259-84.
 48. Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol Adv* [Internet]. 2009;27(2):195-226. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
 49. Chen JP. *Decontamination of Heavy Metals Processes, Mechanisms, and Applications*. 1st Editio. 2012.
 50. Madigan M, Martinko J, Brock PJ. *Biology of microorganisms*. 2000.
 51. Deniaud-Bouët E, Kervarec N, Michel G, Tonon T, Kloareg B, Hervé C. Chemical and enzymatic fractionation of cell walls from Fucales: Insights into the structure of the extracellular matrix of brown algae. *Ann Bot*. 2014;114(6):1203-16.
 52. Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA. Biosorption with algae: A statistical review. *Crit Rev Biotechnol*. 2006;26(4):223-35.
 53. Ale MT, Mikkelsen JD, Meyer AS. Important determinants for fucoidan bioactivity: A critical review of structure-function relations and extraction methods for fucose-containing sulfated polysaccharides from brown seaweeds. *Mar Drugs*. 2011;9(10):2106-30.
 54. He J, Chen JP. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresour Technol* [Internet]. 2014;160:67-78. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.068>
 55. Brinza L, Dring MJ, Gavrilescu M. Marine Micro and Macro Algal Species As Biosorbents for Heavy Metals. *Environ Eng Manag J*. 2007;6(3):237-51.
 56. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. Vol. 31, *Progress in Polymer Science* (Oxford). 2006. p. 603-32.

Referencia bibliografía.

57. Horst MN, Walker AN, Klar E. The Pathway of Crustacean Chitin Synthesis. En: Horst MN, Freeman J., editores. *The Crustacean Integument: Morphology and Biochemistry*. 1993. p. 113-49.
58. No HK, Hur EY. Control of Foam Formation by Antifoam during Demineralization of Crustacean Shell in Preparation of Chitin. *J Agric Food Chem*. 1998;46(9):3844-6.
59. Percot A, Viton C, Domard A. Characterization of shrimp shell deproteinization. *Biomacromolecules*. 2003;4(5):1380-5.
60. Roberts GAF. Structure of Chitin and Chitosan. En: *Chitin Chemistry*. 1992. p. 1-53.
61. Kafetzopoulos D, Martinou A, Bouriotis V. Bioconversion of chitin to chitosan: purification and characterization of chitin deacetylase from *Mucor rouxii*. *Proc Natl Acad Sci [Internet]*. 1993;90(7):2564-8. Disponible en: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.90.7.2564>
62. Aiba S ichi. Preparation of N-acetylchitooligosaccharides by hydrolysis of chitosan with chitinase followed by N-acetylation. *Carbohydr Res*. 1994;265(2):323-8.
63. Ilyina A V., Tatarinova NY, Varlamov VP. The preparation of low-molecular-weight chitosan using chitinolytic complex from *Streptomyces kurssanovii*. *Process Biochem*. 1999;34(9):875-8.
64. Tokuyasu K, Mitsutomi M, Yamaguchi I, Hayashi K, Mori Y. Recognition of chitooligosaccharides and their N-acetyl groups by putative subsites of chitin deacetylase from a Deuteromycete, *Colletotrichum lindemuthianum*. *Biochemistry*. 2000;39(30):8837-43.
65. Kurita K, Sannan T, Iwakura Y. Evidence for formation of block and random copolymers of N-acetyl-D-glucosamine and D-glucosamine by hetero- and homogeneous hydrolyses. *Macromol Chem Phys*. 1997;178(12):3197-202.
66. Sannan T, Kurita K, Iwakura Y. Studies on Chitin, 2*) Effect of Deacetylation on Solubility. *Makromol Chem*. 1976;177:3589-600.
67. Meyers SP, No HK. Preparation and Characterization of Chitin and Chitosan—A Review. *J Aquat Food Prod Technol*. 1995;4(2):27-52.
68. Methacanon P, Prasitsilp M, Pothsree T, Pattaraarchachai J. Heterogeneous N-deacetylation of squid chitin in alkaline solution. *Carbohydr Polym*. 2003;52(2):119-23.
69. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog Polym Sci*. 2005;30(1):38-70.
70. Gerente C, Lee VKC, Le Cloirec P, McKay G. Application of chitosan for the removal

Referencia bibliografía.

- of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2007;37(1):41-127.
71. Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Polym Sci*. 2008;33(4):399-447.
 72. Chen Y, Wang J. Removal of radionuclide Sr²⁺ ions from aqueous solution using synthesized magnetic chitosan beads. *Nucl Eng Des [Internet]*. 2012;242:445-51. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.10.059>
 73. Liu B, Wang D, Yu G, Meng X. Adsorption of heavy metal ions, dyes and proteins by chitosan composites and derivatives - A review. *J Ocean Univ China*. 2013;12(3):500-8.
 74. Yong SK, Bolan NS, Lombi E, Skinner W, Guibal E. Sulfur-containing chitin and chitosan derivatives as trace metal adsorbents: A review. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2013;43(16):1741-94.
 75. Hadi AG. Synthesis of Chitosan and Its Use in Metal Removal. *Chem Mater Res*. 2013;3(3):2225-956.
 76. Jaros K, Kamiński Wł, Albińska J, Nowak U. Removal of heavy metal ions: Copper, zinc and chromium from water on chitosan beads. *Environ Prot Eng*. 2005;31(3-4):153-62.
 77. Adarsh K. J., Madhu DG. A Comparative Study on Metal Adsorption Properties of Different Forms of Chitosan. *Int J Innov Res Sci Eng Technol*. 2014;3(2):9609-17.
 78. Wu FC, Tseng RL, Juang RS. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *J Environ Manage [Internet]*. 2010;91(4):798-806. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.10.018>
 79. Muzzarelli RAA. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review. *Carbohydr Polym [Internet]*. 2011;84(1):54-63. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.025>
 80. Lu D, Cao Q, Li X, Cao X, Luo F, Shao W. Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy [Internet]*. 2009;95(1-2):145-52. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.008>
 81. Ismail AMS. Utilization of orange peels for the production of multienzyme complexes by some fungal strains. *Process Biochem*. 1996;31(7):645-50.
 82. Ridley BL, Neill MAO, Mohnen D. Pectins: structure, biosynthesis, and

Referencia bibliografía.

- oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry*. 2001;57:929-67.
83. López-Téllez G, Barrera-Díaz CE, Balderas-Hernández P, Roa-Morales G, Bilyeu B. Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith. *Chem Eng J*. 2011;173(2):480-5.
84. Ghimire KN, Inoue K, Makino K, Miyajima T. Adsorptive removal of arsenic using orange juice residue. *Sep Sci Technol*. 2002;37(12):2785-99.
85. Tran HN, You SJ, Chao HP. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *J Environ Chem Eng [Internet]*. 2016;4(3):2671-82. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
86. Li X, Tang Y, Cao X, Lu D, Luo F, Shao W. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2008;317(1-3):512-21.
87. Giarrizzo V. *Citricultura. Estudio de la cadena de valor*. 1st ed. Ciudad Autónoma de Buenos Aires; 2015.
88. FEDERCITRUS. La Actividad Citrícola Argentina [Internet]. Disponible en: <http://www.federcitrus.org/wp-content/uploads/2017/10/Act-Citricola-17.pdf>
89. Garzón C, Hours R. Citrus Waste: An Alternative Substrate for Pectinase Production in Solid-State Culture. *Bioresour Technol*. 1992;93-5.
90. Seifter S, Novic B. Colorimetric Determination of Molybdate with Catechol. *Anal Chem [Internet]*. 1951;23(1):188-9. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60049a039>
91. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handlingar*. 1898;24:1-39.
92. Blanchard G, Maunaye M, Martin G. Removal of heavy metals from waters using natural zeolites. *Water Res [Internet]*. 1984;18(12):1501-7. Disponible en: http://ac.els-cdn.com/0043135484901246/1-s2.0-0043135484901246-main.pdf?_tid=6d64ff28-5b2b-11e7-b28d-00000aab0f01&acdnat=1498562953_1e06d4d481a8cee9f2c9073b0b90d95a
93. Weber WJ, Morris JC. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J Sanit Eng Div [Internet]*. 1963;89(2):31-60. Disponible en: <http://cedb.asce.org/cgi/WWWdisplay.cgi?13042>
94. Tran HN, You S-J, Hosseini-Bandegharai A, Chao H-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res [Internet]*. 2017;120:88-116. Disponible en:

Referencia bibliografía.

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417302695>

95. Milonjić SK. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. J Serbian Chem Soc. 2007;72(12):1363-7.
96. Zhou X, Zhou X. THE UNIT PROBLEM IN THE THERMODYNAMIC CALCULATION OF ADSORPTION USING THE LANGMUIR EQUATION. Chem Eng Commun. 2014;201(11):1459-67.
97. Milonjić SK. Comments on «removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite», by X. Shuibo, Z. Chun, Z. Xinghuo, Y. Jing, Z. Xiaojian, W. Jingsong. Vol. 100, Journal of Environmental Radioactivity. 2009. p. 921-2.
98. Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Phys Chemie [Internet]. 1907;57U(1). Disponible en: <http://www.degruyter.com/view/j/zpch.1907.57.issue-1/zpch-1907-5723/zpch-1907-5723.xml>
99. Crittenden JC, Trussell RR, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G. Adsorption. En: MWH's Water Treatment: Principles and Design, Third Edition [Internet]. 2012. p. 1117-262. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118131473.ch15>
100. Ghosal PS, Gupta AK. An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca-Al-(NO₃) layered double hydroxide. RSC Adv. 2015;5(128):105889-900.
101. Dubinin, M.M. and Radushkevich LV. The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. Proc Acad Sci Phys Chem Sect. 1947;55:331.
102. Sips R. On the structure of a catalyst surface. J Chem Phys. 1948;16(5):490-5.
103. Liu Y, Liu YJ. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. Sep Purif Technol. 2008;61(3):229-42.
104. Hammes GG. Thermodynamics and Kinetics for the Biological Sciences. 2000. 176 p.
105. Liu Y, Xu H, Yang SF, Tay JH. A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. J Biotechnol. 2003;102(3):233-9.
106. Xu Z, Cai J, Pan B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. J Zhejiang Univ Sci A [Internet]. 2013;14(3):155-76. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1631/jzus.A1300029>
107. Montgomery DC. Diseño y análisis de experimentos. Segunda Ed. 2004.
108. Thomas HC. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. J Am Chem Soc. 1944;66(10):1664-6.

Referencia bibliografía.

109. Yan G, Viraraghavan T, Chen M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorpt Sci Technol* [Internet]. 2001;19(1):25-43. Disponible en: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1260/0263617011493953>
110. Brion-Roby R, Gagnon J, Deschênes JS, Chabot B. Development and treatment procedure of arsenic-contaminated water using a new and green chitosan sorbent: Kinetic, isotherm, thermodynamic and dynamic studies. *Pure Appl Chem*. 2018;90(1):63-77.
111. Ngah WSW, Fatinathan S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chem Eng J*. 2008;143(1-3):62-72.
112. Bof MJ, Bordagaray VC, Locaso DE, García MA. Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties. *Food Hydrocoll* [Internet]. 2015;51:281-94. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.05.018>
113. Huggins ML. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. *J Am Chem Soc*. 1942;64(11):2716-8.
114. Kraemer E. Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivatives - - -. *Ind Eng Chem*. 1938;30(10):1200-3.
115. Beil S, Schamberger A, Naumann W, MacHill S, Van Pée KH. Determination of the degree of N-acetylation (DA) of chitin and chitosan in the presence of water by first derivative ATR FTIR spectroscopy. *Carbohydr Polym*. 2012;87(1):117-22.
116. Abdou ES, Nagy KSA, Elsabee MZ. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresour Technol*. 2008;99(5):1359-67.
117. Hirai A, Odani H, Nakajima A. Determination of degree of deacetylation of chitosan.pdf. 1991;94:87-94.
118. Murphy V, Tofail SAM, Hughes H, McLoughlin P. A novel study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDX and XPS analysis. *Chem Eng J*. 2009;148(2-3):425-33.
119. Feng N, Guo X, Liang S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *J Hazard Mater*. 2009;164(2-3):1286-92.
120. Namasivayam C, Kavitha D. IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. *Microchem J*. 2006;82(1):43-8.
121. Bouchelta C, Medjram MS, Bertrand O, Bellat JP. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2008;82(1):70-7.

Referencia bibliografía.

122. Arslanoglu H, Soner Altundogan H, Tumen F. Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals. *Bioresour Technol.* 2008;99(7):2699-705.
123. Sari A, Mendil D, Tuzen M, Soylak M. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem Eng J.* 2008;144(1):1-9.
124. Taher M a., Jarelnabbi SE, Bayoumy BE, El-Medani SM, Ramadan RM. Synthesis and Spectroscopic Studies of Some New Molybdenum, Tungsten, and Ruthenium Carbonyl Derivatives of 2-Hydroxymethylpyridine. *Int J Inorg Chem [Internet]*. 2010;2010:1-6. Disponible en: <http://www.hindawi.com/journals/ijic/2010/296215/>
125. Matulová M, Verchere J-F, Chapelle S. Furanose vs. acyclic forms of carbohydrate ligands. A multinuclear NMR spectroscopy study of the molybdate and tungstate complexes of D-g lycero-L-manno-heptose. *Carbohydr Res.* 1996;287:37-48.
126. Sauvage JP, Verchère JF, Chapelle S. A multinuclear NMR spectroscopy study of the tungstate and molybdate complexes of D-fructose and L-sorbose. *Carbohydr Res.* 1996;286:67-76.
127. Ramos MLD, Caldeira MMM, Gil VMS. NMR study of uronic acids and their complexation with molybdenum(VI) and tungsten(VI) oxoions. *Carbohydr Res.* 1996;286:1-15.
128. Ho YS, McKay G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochem.* 2003;38(7):1047-61.
129. Sag Y, Kutsal T. Recent trends in the biosorption of heavy metals: A review. *Biotechnol Bioprocess Eng.* 2001;6(6):376-85.
130. Smith JM. *Chemical Engineering Kinetics*,. 3ed ed. New York: McGraw Hill; 1981.
131. Sarı A, Çıtak D, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chem Eng J [Internet]*. 2010;162(2):521-7. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710005097>
132. Al-Khateeb LA, Obaid AY, Asiri NA, Abdel Salam M. Adsorption behavior of estrogenic compounds on carbon nanotubes from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. *J Ind Eng Chem.* 2014;20(3):916-24.
133. Areco MM, Dos Santos Afonso M. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2010;81(2):620-8.

Referencia bibliografía.

134. El-Khaiary MI, Malash GF. Common data analysis errors in batch adsorption studies. Hydrometallurgy [Internet]. 2011;105(3-4):314-20. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.005>
135. Jickells T. External inputs as a contributor to eutrophication problems. J Sea Res. 2005;54(1 SPEC. ISS.):58-69.
136. Schneider RM, Cavalin CF, Barros MASD, Tavares CRG. Adsorption of chromium ions in activated carbon. Chem Eng J. 2007;132(1-3):355-62.
137. Blanes PS, Bordoni ME, González JC, García SI, Atria AM, Sala LF, et al. Application of soy hull biomass in removal of Cr(VI) from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies. J Environ Chem Eng. 2016;4(1):516-26.
138. Bertoni FA, Medeot AC, González JC, Sala LF, Bellú SE. Application of green seaweed biomass for Mo(VI)sorption from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies. J Colloid Interface Sci [Internet]. 2015;446:122-32. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.033>
139. Pérez Marín AB, Aguilar MI, Meseguer VF, Ortuño JF, Sáez J, Lloréns M. Biosorption of chromium (III) by orange (Citrus cinensis) waste: Batch and continuous studies. Chem Eng J. 2009;155(1-2):199-206.
140. Roberts GAF, Domszy JG. Determination of the viscometric constants for chitosan. Int J Biol Macromol. 1982;4(6):374-7.
141. Balu AM, Budarin V, Shuttleworth PS, Pfaltzgraff LA, Waldron K, Luque R, et al. Valorisation of orange peel residues: Waste to biochemicals and nanoporous materials. ChemSusChem. 2012;5(9):1694-7.
142. Lugo-Lugo V, Barrera-Díaz C, Ureña-Núñez F, Bilyeu B, Linares-Hernández I. Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. J Environ Manage [Internet]. 2012;112:120-7. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.009>
143. Liang S, Guo X, Feng N, Tian Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. J Hazard Mater. 2010;174(1-3):756-62.
144. Bellú SE, Sala LF. Uso de biomateriales en la eliminación de Cromo en aguas. Aplicación de materiales pécticos y lignocelulósicos para remover Cromo de aguas contaminadas. Española EA, editor. 2011. 114 p.
145. Romero-Cano LA, García-Rosero H, Gonzalez-Gutierrez L V., Baldenegro-Pérez LA, Carrasco-Marín F. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. J

Referencia bibliografía.

Clean Prod. 2017;162:195-204.

146. Elwakeel KZ, Atia AA, Donia AM. Removal of Mo(VI) as oxoanions from aqueous solutions using chemically modified magnetic chitosan resins. Hydrometallurgy [Internet]. 2009;97(1-2):21-8. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.009>
147. Doddiba G, Fujita T, Kikuchi T, Manjanna J, Matsuo S, Takahashi H, et al. Synthesis of iron-based adsorbents and their application in the adsorption of molybdenum ions in nitric acid solution. Chem Eng J [Internet]. 2011;166(2):496-503. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.079>
148. Xu N, Christodoulatos C, Braida W. Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions. Chemosphere. 2006;62(10):1726-35.