



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

Universidad Nacional Autónoma de México

Unidad Académica Mazatlán



Biosorción de Cromo(VI) por las macro algas *Caulerpa sertularioides* y *Gracilaria vermiculophylla*

TESIS

**Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias del Mar y Limnología
(Química acuática)**

P r e s e n t a

I.B. Q. SEGIR JOEL VERDUGO SOBERANES

D i r e c t o r d e T e s i s:

Dr. Carlos Rene Green Ruíz

JURADO DE EXAMEN:

Dra Josefina de Gyves Marciniak

Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza

Dr. Jesús Gracia Fadrique

Dr. Hilda León Tejera

Mazatlán Sinaloa, Octubre del 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ÍNDICE

	Pág.
Resumen.....	i
1.- INTRODUCCIÓN.....	1
2.- ANTECEDENTES.....	6
3.- HIPÓTESIS.....	11
4.- OBJETIVOS.....	12
4.1.- Objetivo general.....	12
4.2.- Objetivos específicos.....	12
5.- MATERIALES MÉTODOS.....	13
5.1.- Muestreo.....	13
5.2.- Identificación y selección de especies.....	13
5.3.- Preparación de las muestras.....	14
5.4.- Densidad de los sitios de adsorción en la superficie de las macroalgas <i>Gracilaria vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i>	15
5.5.- Ensayos de adsorción.....	16
5.6.- Modelos cinéticos de biosorción de Cr(VI).....	17
5.6.1.- Primer Orden.....	17
5.6.2.- Segundo Orden.....	18
5.6.3.- Tercer Orden.....	18
5.6.4.- Pseudo Segundo Orden.....	19
5.6.5.- Elovich.....	20
5.6.6.- Difusión Parabólica.....	21
5.7.- Análisis de los datos por isoterma de adsorción.....	21
5.7.1.- Langmuir.....	22
5.7.2.- Freundlich.....	23
5.7.3.- Tempkin.....	23
5.8.- Determinación de parámetros termodinámicos.....	24
5.9.- Análisis estadístico de los datos.....	26
6.- Resultados y Discusión.....	27
6.1.- Densidad de los sitios de adsorción.....	27
6.2.- Biosorción de Cr(VI) en <i>Caulerpa sertularioides</i>	28
6.2.1.- Cinética de adsorción.....	28

6.2.2.- Efecto del pH.....	31
6.2.3.- Efecto de la concentración inicial.....	40
6.2.4.- Análisis de los datos por isoterma de adsorción.....	41
6.2.5.- Comportamiento termodinámico.....	42
6.3.- Biosorción de Cr(VI) en <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	43
6.3.1.- Cinética de adsorción.....	43
6.3.2.- Efecto del pH.....	46
6.3.3.- Efecto de la concentración inicial.....	53
6.3.4.- Análisis de los datos por isoterma de adsorción.....	54
6.3.5.- Comportamiento termodinámico.....	56
7.- Conclusiones.....	57
8.- Referencias.....	59
Anexo 1.....	73
Anexo 2.....	75
Anexo 3.....	77
Anexo 4.....	82
Anexo 5.....	87
Anexo 6.....	90
Anexo 7.....	93
Anexo 8.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
1.1.- Distribución de las especies acuosas de cromo dependiendo del pH.	2
1.2.- Campo de estabilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$	3
5.1.- <i>Caulerpa sertularioides</i>	14
5.2.- <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	14
6.1.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 0.1 mg/L de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i>	34
6.2.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 0.5 mg/L de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i>	35
6.3.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 1 mg/L de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i>	37
6.4.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 5 mg/L de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i>	38
6.5.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 10 mg/L de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i>	39
6.6.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 0.1 mg/L de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	47
6.7.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 0.5 mg/L de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	48
6.8.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 1 mg/L de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	49
6.9.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 5 mg/L de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	51
6.10.- Biosorción de Cr(VI) para la concentración inicial de 10 mg/L de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	52

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
6.1.- Coeficientes de determinación R^2 de los modelos cinéticos de la biosorción de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i>	32
6.2.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i> para la concentración inicial de 0.1 mg/L de Cr(VI).....	35
6.3.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i> para la concentración inicial de 0.5 mg/L de Cr(VI).....	36
6.4.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i> para la concentración inicial de 1 mg/L de Cr(VI).....	37
6.5.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i> para la concentración inicial de 5 mg/L de Cr(VI).....	38
6.6.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i> para la concentración inicial de 10 mg/L de Cr(VI).....	39
6.7.- Valores de los parámetros de los modelos de equilibrio para la biosorción de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i>	42
6.8.- Parámetros termodinámicos de la biosorción de Cr(VI) por <i>Caulerpa sertularioides</i> a diferentes temperaturas.....	43
6.9.- Coeficientes de determinación R^2 de los modelos cinéticos de la biosorción de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	45
6.10.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i> para la concentración inicial de 0.1 mg/L de Cr(VI).....	48
6.11.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i> para la concentración inicial de 0.5 mg/L de Cr(VI).....	49
6.12.- Porcentaje de remoción de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i> para la concentración inicial de 1 mg/L de Cr(VI).....	50
6.13.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i> para la concentración inicial de 5 mg/L de Cr(VI).....	52
6.14.- Porcentaje de remoción de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i> para la concentración inicial de 10 mg/L de Cr(VI).....	53
6.15.- Coeficientes de determinación R^2 de los modelos de Langmuir y Freundlich para la biosorción de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i> a pH 2.....	55

6.16.-	Parámetros termodinámicos de la biosorción de Cr(VI) por <i>Gracilaria vermiculophylla</i> a diferentes temperaturas.....	56
--------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Agradecimientos

A mis padres por su fe en mi,

Por su amor incondicional.

Por ser el motor que me mueve, el motivo que me inspira, quienes alientan mi necesidad de crecer.

A mis hermanos y Hermanas, por su apoyo incondicional, por creer en mi capacidad, por estar conmigo siempre que lo necesitaba.

A mis sobrinas y sobrinos, para dejarles constancia que el esfuerzo personal y el trabajo arduo, siempre brindan buenos dividendos.

A ti que estuviste conmigo en los momentos más difíciles. A ti que me levantaste cuando caí, que me hiciste fuerte para no claudicar, que iluminaste el camino a seguir.

Por tu Gracia soy lo que soy y esa Gracia no ha sido en vano.

Al Dr. Carlos Green por su apoyo para la realización de este trabajo y por su disposición a aclarar dudas cuando estas se presentaron, además de su amabilidad en el trato personal. Por sus apuntes y recomendaciones hechas durante estos dos años que me hicieron crecer en lo personal

Al Comité de examen de grado:

Al Dr. Jorge Rúelas por sus observaciones y correcciones del documento y por tener siempre un comentario amable, además de motivarme a seguir adelante.

A la Dra. Josefina De Gyves por sus correcciones y apuntes desde el inicio de este trabajo que me ayudaron a mejorar tanto en la elaboración del trabajo como en la asimilación de la información.

A la Dra. Hilda León Tejera por su amabilidad y objetividad al realizar correcciones a este trabajo.

Dr. Jesús Gracia Fadrique, por sus apuntes y recomendaciones que ayudaron a la realización de este trabajo.

A la Sra. Margarita Cordero por su amabilidad, disposición, eficiencia y por su apoyo en la realización de los tramites escolares.

A la Sra. María Clara Ramírez Jáuregui, responsable de la Biblioteca “Dra. Ma. Elena Caso” del I.C:M.Y.L, por su apoyo en la recopilación bibliográfica.

Al M.C. Luis Flores Campaña encargado del Laboratorio de Ecología del Bentos y recursos naturales, de la FACIMAR por facilitar sus instalaciones para realizar parte de este trabajo.

A la Bio. Pesq. Ma. Del Carmen Velázquez Cuadras, encargada del Laboratorio de Química de la FACIMAR, por facilitar parte del equipo a su cargo para realizar parte de este trabajo.

Al M. C. Víctor Alfonso Rodríguez, Director del Programa Académico de la Universidad Politécnica de Sinaloa, por su apoyo al facilitar aparatos e instalaciones de la UPSIN.

A la IBQ. Leonor Tripp, por su apoyo e infinita paciencia en la realización de este trabajo y por tener siempre una actitud positiva.

A mis compañeros Gladys, Carolina, Daniela, Alejandra, Roberto y Jorge, por compartir su tiempo y espacio conmigo haciendo más placentera la estancia en el laboratorio.

A la M. C. Libia H. Pérez. Bernal, por su invaluable apoyo en el trabajo de laboratorio y por su disposición de ayudar siempre.

Al Quím. Humberto Bojórquez por su disposición a ayudar en el manejo de aparatos de Laboratorio y por su asesoría cuando fue necesario.



La presente tesis de maestría titulada Biosorción de Cr(VI) por las macro algas *Caulerpa sertularioides* y *Gracilaria vermiculophylla*, realizada por el alumno Segir Joel Verdugo Soberanes del Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, se llevó a cabo bajo la dirección del Dr. Carlos René Green Ruiz en el Laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología de la Unidad Académica Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El estudio se financió con fondos del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM a través del proyecto de investigación PAPIIT IN109309-3 titulado “Alternativas de remediación de ecosistemas acuáticos contaminados por elementos potencialmente tóxicos, usando macro algas y óxidos de hierro como material adsorbente” a cargo del Dr. Carlos René Green Ruiz.

Asimismo, se recibió apoyo parcial del Programa de Mejoramiento del Profesorado de la Secretaría de Educación Pública mediante la Red Temática de Colaboración Académica: Contaminación acuática: Niveles y efectos, con el proyecto: Monitoreo ambiental en la zona costera del noroeste de México y su ecotoxicología en organismos acuáticos, cuyo responsable es el Dr. Jorge Ricardo Rúelas Inzunza, investigador adscrito al Instituto Tecnológico de Mazatlán.

Resumen

Se estudió la capacidad de las macro algas *Caulerpa sertularioides* y *Gracilaria vermiculophylla* para la remoción de Cr(VI) a diferentes tiempos de contacto, concentraciones iniciales del metal, pH y temperaturas. Se aplicaron seis modelos cinéticos: de primer orden, segundo orden, tercer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusión inter particular. Nuestros resultados mostraron que la concentración inicial de Cr(VI) tuvo una marcada influencia en el proceso de adsorción. Se pudo observar, para todos los pH, que en los primeros 30 a 90 minutos la velocidad de adsorción es mayor y conforme se aumentó la concentración del metal, la cantidad de metal adsorbida también aumentó, pero los porcentajes de remoción disminuyeron. Los datos presentaron una mejor correlación con el modelo de pseudo segundo orden, comparado con los otros modelos. Los resultados mostraron que la adsorción del metal fue altamente dependiente del pH, registrándose el valor de remoción más alto para ambas macro algas a pH 2 y 4, respectivamente. Los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Freundlich para el que se registraron coeficientes de determinación mayores a 0.9. Además, se realizó un estudio termodinámico, evaluando la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG°), variación de la entalpía de adsorción (ΔH°) y variación de la entropía (ΔS°), y los resultados indicaron que el proceso no fue espontáneo ya que los valores de ΔG° fueron positivos; los valores positivos de ΔH° indican que el proceso fue endotérmico, mientras que el valor positivo de ΔS° indicó un aumento en la aleatoriedad del sistema. Los resultados obtenidos indican que las dos macro algas son buenos biosorbentes de Cr(VI) a bajas concentraciones (< 10 mg /L).

Abstract

The capacities of Cr(VI) removal of the macroalgae *Caulerpa sertularioides* and *Gracilaria vermiculophylla* under different contact times, initial metal concentrations, pH and temperatures conditions were studied. Six kinetic models were applied: first order, second order, third order, pseudo second order, Elovich and intra-particle diffusion. Our results showed that the initial concentration of Cr(VI) had a pronounced influence in the adsorption process. It has been observed, for all the pH, that within the first 30 to 90 minutes the adsorption rate is faster, and that increasing initial metal concentration, the Cr(VI) uptake also increased, but the percentages of removal decreased. The process better fitted to pseudo second order kinetics, since the R^2 values matched very well. The results showed that the adsorption of the metal was highly dependent on the pH, registering the highest values of removal for both macro algae to pH 2 and 4, respectively. The adsorption data better fitted the model of Freundlich with coefficients of determination higher than 0.9. Moreover, a thermodynamic study was realized, evaluating the standard Gibbs energy change (ΔG°), standard enthalpy change (ΔH°) and standard entropy change (ΔS°), the results indicated that the process was not spontaneous since the values of ΔG° were positive; the positive values of ΔH° indicate that the process was endothermic, while the positive value of ΔS° indicated an increase in randomness. The obtained results indicate that the two macroalgae are good biosorbents of Cr(VI) at low concentrations (<10 mg/L).

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la situación de contaminación en los cuerpos de agua se ha hecho crítica debido a factores como: la concentración urbana no planificada y el gran desarrollo industrial, lo que genera una gran gama de desechos domésticos orgánicos e industriales (Acosta et al., 2007). La creciente cantidad de contaminantes en zonas costeras se produce como consecuencia del vertimiento de desechos industriales, urbanos, la actividad agrícola, minera y portuaria (Barros et al., 2001).

Se definen como metales pesados aquellos elementos químicos que presentan una densidad igual o superior a 5 g/cm^3 cuando están en forma elemental o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalinotérreos) (Navarro et al., 2007). Aproximadamente 70 elementos químicos tienen esta característica; de los cuales, 11 son conocidos como esenciales para la vida de organismos marinos. Los metales pesados son constituyentes naturales del agua de mar, pero se encuentran en concentraciones traza, es decir, se encuentran disueltos a concentraciones menores que 1 mg/Kg (Yoshida et al., 2005). Los elementos potencialmente más tóxicos son cromo (Cr) (Liu et al, 2006), plomo (Pb), cadmio (Cd), y mercurio (Hg) y los metaloides arsénico (As), selenio (Se) y antimonio (Sb) (Al Mohana et al., 2001).

Los metales pesados como Cd, Cu, Cr, Pb, Ag, Ni, Hg, U, Se y Zn se presentan en los cuerpos de agua también como resultado de actividades antropogénicas a través de las aguas residuales municipales e industriales, causando cambios en los sistemas acuáticos y en los organismos que los habitan. Su tendencia a

bioacumularse, su toxicidad, carcinogenicidad y efectos mutagénicos son bien conocidos (Ozaki et al., 2003; Ahalya et al., 2005).

El cromo ocupa el séptimo lugar entre los metales pesados más abundantes en el planeta. En los ambientes naturales, el cromo se presenta en forma trivalente (Cr(III)) o en ocasiones en la forma hexavalente (Cr(VI)), la cual además de ser más tóxica, es la forma más soluble y por lo tanto su movilidad y disponibilidad es mayor, por lo que representa un gran riesgo para la salud (Cervantes et al., 2001). Las formas más solubles de cromo en el ambiente son el CrO_4^{2-} (presente a pH de 6.4) y varias especies hidrolizadas de Cr(III): Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 y Cr(OH)_4^- . Las especies predominantes dependen de la relación pH/Eh en el ambiente, debido a que los minerales de Cr(VI) son relativamente solubles en comparación con los minerales de Cr(III). Los CrO_4^{2-} predominan a altos valores de Eh (>500 mV a pH > de 6 y 300 mV a pH de 9). A valores bajos de Eh las especies de Cr(III) están presentes en mayor concentración que las especies de Cr(VI) (Figura 1.1)

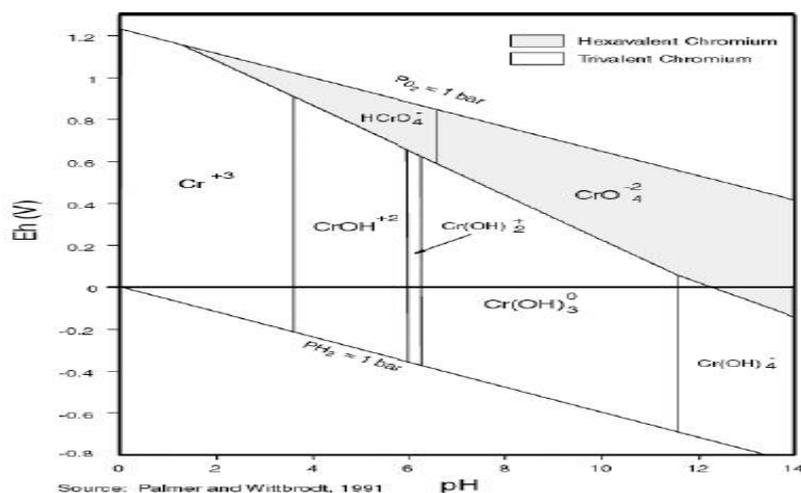


Fig. 1.1.- Distribución de las especies acuosas de cromo dependiendo del pH y Eh.

Bajo condiciones fuertemente oxidantes las concentraciones de cromo disuelto total pueden ser mayores a 1 mg/L debido a la alta solubilidad de los minerales CrO_4^{2-} , mientras que en condiciones reductoras, en donde las especies y minerales de Cr(III) son estables debido a la baja solubilidad de los minerales de Cr(III) como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3$ (figura 1.2), la concentración de cromo disuelto total son menores a 1 mg/L.

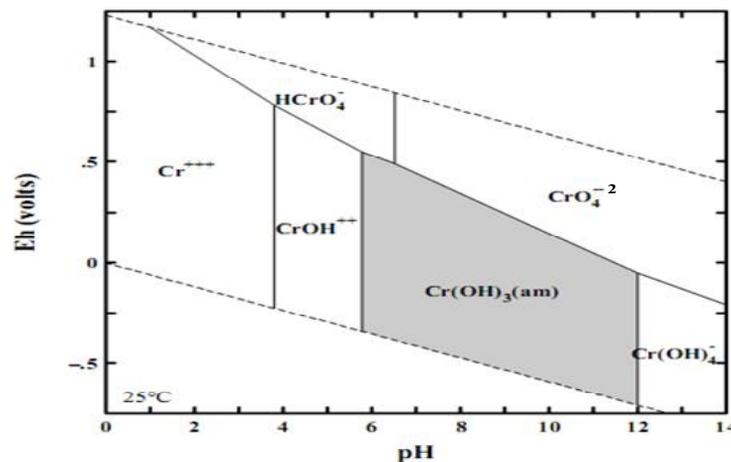


Fig. 1.2.- Zona de estabilidad del $\text{Cr}(\text{OH})_3$. ($\text{Cr}_{\text{total}} = 10^{-6}$ mol/L) (Berner et al 2010)

El Cr(III) y Cr(VI) tienen diferentes propiedades de adsorción, debido a que el Cr(III) se encuentra en el ambiente (suelo y agua) predominantemente como cationes (CrOH^{++} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$) o especies neutras ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) en un intervalo de condiciones de pH entre 4 y 12. Mientras que el Cr(VI) existe en forma aniónica como CrO_4^{2-} , en pH de 6 a 14 (Deutsch et al., 2005; Saleh et al., 1989; Cohen et al., 1999).

Los compuestos de cromo son altamente tóxicos para las plantas y afectan su crecimiento y desarrollo (Shanker et al., 2005). Debido a estos efectos en los organismos, se han implementado valores guía para las especies de cromo en el ambiente. Se han sugerido concentraciones de cromo de 100 $\mu\text{g/g}$ de peso seco como el valor límite para evitar causar síntomas tóxicos en las plantas (Davis et al.,

2002). Por su parte, Zayed y Ferry (2003) recomiendan concentraciones límites en el agua de 1 µg/L de Cr(VI) y de 8 µg/L de Cr(III) para la vida dulce acuícola; mientras que para la vida marina, de 1 µg/L de Cr(VI) y 50 µg/L de Cr(III). En nuestro país los límites permisibles de cromo total en agua de consumo humano es de 50 µg/L (NOM-127-SSA1-1994) y en tanto que para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales varía entre 1000 y 500 µg/L (promedio mensual), dependiendo del cuerpo receptor (NMX-001-ECOL-1996).

Los procesos de bioremediación, basados en la capacidad que tienen algunos organismos de captar y acumular contaminantes, representan una técnica alternativa para la eliminación y recuperación de metales desde efluentes industriales o urbanos (Bailey et al., 1999; Diniz y Volesky, 2005). En el caso de emplear macro algas, se tienen las ventajas de un bajo costo, la no producción de contaminación secundaria y la gran capacidad de acumulación sobre los métodos convencionales (Jin-Fen et al., 2000).

Las macro algas asimilan únicamente los iones metálicos libres, mediante dos procesos físico-químicos. El primer proceso es rápido y reversible e involucra la adsorción del ión metálico sobre la superficie externa de la pared celular (Davis et al., 2003). Este proceso puede ser iónico o por formación de complejos con los ligandos de la pared celular (Liu et al., 1995). Los polímeros que componen la pared celular son ricos en grupos carboxílicos, fosforílicos, hidroxilos y aromáticos que pueden interactuar con cationes o producir complejos orgánicos que pueden influir en la adsorción de metales (Fourest y Volesky, 1996). El segundo mecanismo de incorporación de metales es más lento, está regulado por el metabolismo celular y los metales se almacenan en el citoplasma en vacuolas ricas

en polifenoles; debido a este proceso, las algas pueden alcanzar contenidos de metales en varios órdenes de magnitud más elevados respecto a las aguas (Garnham et al., 1992)

Las macro algas utilizadas en este estudio son *Caulerpa sertularioides* la cual es un alga verde que generalmente se encuentran adheridas a sustratos como arenas, rocas o conchas rotas por medio de rizoides los cuales pueden servir como estructuras para la acumulación de nutrientes aunque también es posible encontrarla flotando a varias profundidades en zonas intermareales (Williams, 1984). Tiene una amplia distribución geográfica, pues se ha encontrado en el Golfo de California (Bahía San Carlos, Bahía Concepción, Punta Los Frailes, Bahía Magdalena), en Sinaloa (Bahía de Altata, Bahía de Santa María, Estero de Urías), de Nayarit a Chiapas, Islas de Revillagigedo, Panama, Islas Hawaianas, China y Japón (Norris, 2010). La macro alga *G. vermiculophylla* es una alga roja que posee un talo erecto, de color café oscuro de hasta 90 cm de largo y una estructura de fijación discoidal pequeña. Presenta una amplia distribución en México desde Punta Rosarito, Baja California, hasta Salina Cruz. Habita sobre sustratos como arena, conchas y rocas. (Hernández, 2010; Vergara, 2010)

2. ANTECEDENTES

El uso de procesos biológicos para proteger y restaurar la calidad de los ecosistemas ha ido en aumento en nuestros días. Uno de estos procesos o técnicas es la bioremediación, en la cual se hace uso de diversos organismos (fundamentalmente algas, bacterias, hongos y diversas plantas) para la reducción de la contaminación del aire, de los sistemas acuáticos o terrestres. Su utilización ha ido en aumento debido a que es una técnica fácil, rápida y barata en comparación a los procesos físico-químicos. Aunque existen una gran variedad de trabajos de bioremediación que utilizan a las macro algas, a continuación se mencionan algunos realizados por investigadores destacados en el tema.

Kratochvil et al. (1998) utilizaron la biomasa protonada de un alga del género *Sargassum* para remover Cr(III) y Cr(VI). Los experimentos mostraron que a pH 4 se obtuvo la remoción más alta de Cr(III), mientras que para el Cr(VI) fue a pH 2. Los autores sugieren que esta remoción fue debida a un proceso de intercambio iónico y reducción del Cr(VI) a Cr(III). A pH 2 la reducción de Cr(VI) a Cr(III) domina el comportamiento del sistema, sugiriendo que el potencial de reducción de los iones HCrO_4^- depende del pH. Además consideraron que la remoción de Cr(VI) a pH > 2, estuvo ligada al consumo de protones en el sistema, vía una reacción de intercambio de aniones. Los autores determinaron que la existencia del pH óptimo para la remoción del Cr(VI), puede ser explicada, tomando en cuenta, la desorción de Cr(III) por la biomasa a pH bajo y el efecto del pH sobre el potencial de reducción del Cr(VI). Los datos registrados indican que la biomasa protonada alcanzó una remoción del 70%.

Wen et al. (1999) midieron la cinética de acumulación de cuatro metales (Cd^{2+} , Cr^{6+} , Se^{4+} y Zn^{2+}) en dos macro algas marinas (*Ulva lactuca* y *Gracilaria blodgettii*). La cinética de acumulación se realizó para uno y dos días, a varios intervalos de tiempo y concentraciones. También estudiaron la cinética de acumulación a diferentes valores de salinidad. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observó que en general, la acumulación de metales siguió un patrón lineal, aumentando conforme el tiempo aumentaba, con excepción del Cr^{6+} , el cual exhibió tasas de acumulación comparables a diferentes concentraciones. La acumulación de Cr^{6+} y Se^{4+} fue comparable entre las dos especies. La reducción de la salinidad de 28 a 10 mg/L mejoró la acumulación de Cr^{6+} , Se^{4+} y Zn^{2+} en *U. lactuca*, y en *G. blodgettii* la acumulación de Cd^{2+} se incrementó. La remoción de Cr^{6+} y Zn^{2+} no mostraron una variación apreciable con el cambio de salinidad. Los autores concluyeron que *U. lactuca* puede ser un buen monitor de Cr^{6+} y Zn^{2+} en aguas costeras contaminadas.

Hamdy (2000) estudió la habilidad de cuatro algas *Sargassum asperifolium*, *Cystoseira trinode*, *Turbinaria decurrens* y *Laurencia obtusa* para biosorber metales, como Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , y Cd^{2+} . La capacidad máxima de biosorción en un 98% para Cr^{3+} , Cu^{2+} , y Cd^{2+} se observó en *L. obtusa*. Las cantidades más altas para Co^{2+} y Ni^{2+} , se encontraron en *T. decurrens*. Las algas *S. asperifolium*, *C. trinode* solo concentraron pequeñas cantidades de Co^{2+} y Ni^{2+} . La tasa de acumulación de los diferentes metales fue muy rápida en las primeras dos horas, pasado este tiempo el incremento en la absorción fue insignificante. La cantidad de metal acumulado estuvo en un rango de 5 a 15 mg, incrementándose con el aumento de la biomasa. El pH idóneo para la biosorción de Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} fue de 4; mientras que para el Co^{2+} y Cd^{2+} el pH varió de 6 a 7. Los autores concluyeron

que los organismos utilizados en el estudio pueden servir como materiales biosorbentes.

Sang et al. (2001) estudiaron la biosorción del Cr(III), con la biomasa protonada del alga *Ecklonia sp.* Se utilizó la espectrometría infrarroja con transformada de Fourier, la cual mostró que el grupo funcional carboxilo fue el sitio de enlace para el Cr(VI) dentro de un rango de pH de 1 a 5, sin que el cromo precipitara. También se determinó la isoterma de equilibrio de sorción en una solución a diferentes pH, la cual indicó que la acumulación de cromo se incrementó significativamente con el aumento del pH. Los autores concluyeron que la especiación de los sitios de enlace está en función del pH de la solución.

Higuera et al. (2005) investigaron la capacidad del alga *Sargassum sp.*, para remover los iones de Cr (III) y Cr(VI) por separado, utilizando soluciones sintéticas de cromo y un efluente de tenería. Para las condiciones de operación se utilizó un pH de 4, un grado de agitación de 50 rpm, un tamaño de partícula de la biomasa de 1.19 mm de diámetro y una relación masa/volumen de disolución que contenía cromo de 0.02 g/mL. Los autores reportan que se obtuvieron eficiencias de remoción de cromo del 85% en disoluciones sintéticas y de 51% en el efluente de tenería.

Thirunavukkarasu y Palanivelu (2007) estudiaron el potencial del alga café *Padina boergensenli* en la remoción de Cr(VI). Se observó que la capacidad de biosorción depende fuertemente del pH. La remoción máxima fue de 49 mg/g a pH de 1 en 180 minutos con una concentración inicial de 100 mg/L. El estudio cinético mostró que la biosorción de Cr(VI) siguió una ecuación de segundo orden. Los autores

también encontraron que la adsorción del metal disminuyó cuando se incrementó la velocidad de flujo de la solución metálica.

Khorramabadi y Soltaní (2008) estudiaron las propiedades de dos algas marinas, el alga roja *Gracilaria salicornia* y el alga café *Sargassum sp.*, para adsorber cromo (VI) de soluciones acuosas. Se estudiaron la influencia del pH, el tiempo de contacto, la concentración de la biomasa algal y la concentración del metal en la biosorción de Cr(VI). La acumulación máxima de Cr(VI) fue de 45.959 mg/g para *G. salicornia* y de 33.258 para *Sargassum sp.*, a un pH de 4 y 50 mg/L de concentración de Cr(VI) y 60 minutos de tiempo de contacto. En lo que se refiere al efecto de la concentración del alga en la acumulación de Cr(VI), ésta se vio incrementada conforme aumenta la concentración del alga en la solución, alcanzando su máximo a 4.5 g/L de biomasa.

Kumar et al. (2008) realizaron la remoción de los metales Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+} y Cu^{2+} , a 25, 50, 75 y 100 mg/L, en el laboratorio utilizando biomasa no viva del alga *Kappaphycus alvarezii*, viz., por su capacidad de formar quelatos con metales pesados. El máximo de quelación de los metales fue a los 25 mg L⁻¹ para las tres formas de los colores café, verde y amarilla. Los autores reportaron que el porcentaje de quelación de metales en los tres diferentes colores del alga fueron de Cd^{2+} $5.37 \pm 0.59 - 15.84 \pm 0.32$ %, Co^{2+} $21.19 \pm 0.13 - 32.32 \pm 0.62$ %, Cr^{6+} $65.38 \pm 0.27 - 88.09 \pm 0.51$ % y Cu^{2+} $59.53 \pm 0.37 - 90.28 \pm 0.89$ %. De acuerdo a estos resultados, concluyeron que el organismo en sus tres colores es un excelente biodetoxicador.

Nirmal et al. (2009) estudiaron la capacidad de las algas *Cladophora fascicularis*, *Ulva lactuca*, *Chaetomorpha sp*, *Caulerpa sertularioides* y *Valoniopsis pachynema*,

para acumular Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} , a diferentes concentraciones iniciales y un periodo de contacto de 60 y 120 minutos. Los autores encontraron que el Cd^{2+} fue removido en mayor cantidad 20 mg/kg por todas las algas excepto, por *C. sertularioides*. Las macro algas *C. fascicularis*, *U. lactuca* y *V. pachymena* presentaron la máxima reducción de Hg^{2+} en 20 mg/kg, mientras que la *Caetomorpha sp* y *C. sertularioides* lo hicieron a 40 y 60 mg/kg, respectivamente. La mayor reducción de Pb^{2+} fue de 20 mg/kg en todas las macro algas, excepto para *V. pachymena*, que adsorbió 40 mg/kg. En lo que se refiere al tiempo de contacto la mayor reducción para todos los metales se presentó a los 120 minutos para todas las algas estudiadas.

Hernández-Tovalín (2010) determinó la capacidad de biosorción de mercurio sobre *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* a través de la cinética química y el efecto de las variables ambientales (pH y temperatura). Encontrando que el pH de 8 fue el óptimo para la biosorción del Hg (II) en *G. vermiculophylla* y *C. sertularioides* a una temperatura de 25°C, con una biomasa de 2 g/L, a una concentración de 20 mg/L de Hg (II). El cambio en las temperaturas experimentales no mostró diferencias significativas indicando que esta variable no tiene un efecto en el proceso de biosorción. El equilibrio cinético de la biosorción se alcanzó a las cuatro horas de contacto en ambas macro algas. Los datos experimentales obtenidos para la biosorción de Hg (II) se ajustaron tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich. La máxima capacidad de biosorción en condiciones óptimas fue mayor en *C. sertularioides* (64.73 ± 4.46 mg/g) que en *G. vermiculophylla* (52.18 ± 4.01 mg/g), por lo tanto el autor concluyó que *C. sertularioides* posee una mayor capacidad como biosorbente.

3. HIPÓTESIS

1.- La capacidad de biosorción del Cr(VI) varía con respecto a la especie de macro alga empleada como biosorbente.

2.- La capacidad de biosorción del Cr(VI) en las macro algas que forman florecimientos masivos dependen de las variables ambientales (pH y temperatura); por lo tanto, debe de existir un intervalo óptimo de estas variables para alcanzar una capacidad máxima.

4. OBJETIVOS

4.1 General:

Determinar el efecto de variables ambientales (pH, temperatura) en la biosorción de Cr(VI) en biomasa de dos especies de macro algas.

4.2 Particulares:

- Determinar por medio de intercambio protónico la densidad de los sitios superficiales de adsorción en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*.
- Cuantificar la capacidad de biosorción de Cr(VI) bajo diferentes condiciones de concentración inicial del metal, pH y temperatura, para cada especie de macro alga.
- Evaluar el proceso de adsorción mediante el empleo de 6 modelos cinéticos.
- Comparar la capacidad de remoción de Cr(VI) por las macro algas en condiciones óptimas de pH y temperatura.
- Determinar los modelos de equilibrio que se ajusten adecuadamente al proceso de biosorción de Cr(VI) por las macro algas.
- Calcular los parámetros termodinámicos ΔG° , ΔS° y ΔH° del proceso de adsorción de Cr(VI) por las macro algas.

5. MATERIAL Y MÉTODOS

5.1. Muestreo

Se eligió el sistema lagunar Santa María La Reforma ubicado en el centro norte del estado de Sinaloa para recolectar dos especies de macro algas por tratarse de uno de los ecosistemas donde se forman florecimientos masivos.

El muestreo se efectuó el 8 de marzo de 2010. Los sitios donde se recolectaron las macro algas fue la Boca Yameto y la zona denominada “La Pechugona” ya que ahí se han reportado florecimientos algales y se ha observado que al tener concentraciones de metales menores que en otras localidades, aumenta la capacidad de adsorción de estos contaminantes. Para ubicar los sitios de muestreo se utilizó un posicionador geográfico por satélite. Se realizó la recolección a bordo de una lancha con motor fuera de borda, recogiendo las macro algas de forma manual.

Las macro algas que se recolectaron se guardaron en bolsas de plástico debidamente etiquetadas dentro de una hielera tratando de mantener una temperatura menor o similar a la del agua donde se encontraron durante el traslado. Posteriormente el material se transportó al Laboratorio de Geoquímica y Contaminación Costera del ICMYL, UNAM, Unidad Académica Mazatlán para su revisión taxonómica y caracterización química.

5.2 Identificación y Selección de especies

La determinación taxonómica de los organismos utilizados en este estudio se realizó con ayuda de la M. en C. Julia Ochoa Izaguirre, Profesora-Investigadora de la Universidad Autónoma de Sinaloa, de acuerdo a las características morfológicas

externas, internas y reproductivas como: forma del talo, tipo de ramificaciones, células de crecimiento, tipo de células y estructuras reproductivas, entre otras (Hernández-Tovalín, 2010). Para su observación se utilizó un microscopio compuesto y se realizaron cortes transversales y longitudinales del talo para conocer las características internas. Se utilizaron claves dicotómicas referidas para la flora de estas costas: Abbott y Hollenberg (1976). Abbott (1983), Dawson (1949, 1954, 1961, 1962a, 1962b, 1963), Setchell y Gardner (1920, 1924). En el campo se corroboró que los organismos muestreados pertenecieran a las especies *Gracilaria vermiculophylla* (Fig. 5.1) y *Caulerpa sertularioides* (Fig. 5.2), las cuales fueron utilizadas para llevar a cabo los experimentos de biosorción.

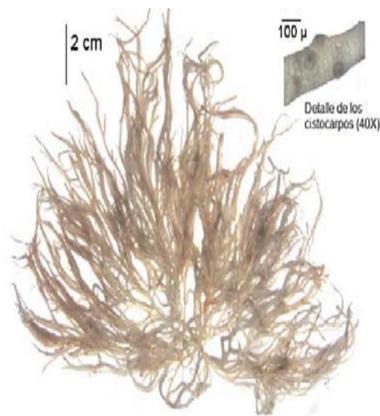


Fig. 5.1.- *Gracilaria vermiculophylla*



Fig. 5.2.- *Caulerpa sertularioides*

5.3 Preparación de las muestras

En el laboratorio, las macro algas se lavaron con agua de mar filtrada para eliminar residuos de contenido orgánico, conchas, sedimentos etc. Una vez limpias, las

muestras fueron liofilizadas a una temperatura de -28°C con una presión de 365×10^{-3} mbar durante 96 horas utilizando una liofilizadora Labconco/ Freezone. Las macro algas secas fueron molidas en un mortero mecánico de porcelana, posteriormente fueron tamizadas con el fin de obtener un tamaño de grano menor a 63-100 micras, para poder obtener la mayor área superficial de contacto posible.

5.4 Densidad de los sitios de adsorción en la superficie de las macro algas *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*

Se utilizó el método de intercambio protónico para determinar la densidad de los sitios superficiales de adsorción de las macro algas (Sigg y Stumm, 1981, citado por Lee y Tebo, 1998). Se realizaron titulaciones por duplicado. Se colocaron 2 g de macro alga liofilizada en 100 mL de NaNO_3 0.01M, en un vaso de precipitado de vidrio de 150 mL, con un pH inicial de 6.34 y se burbujeó nitrógeno a la solución por treinta minutos antes de la titulación, para remover el CO_2 ; transcurrido ese tiempo, la solución se acidificó a un pH de 3.5 con HNO_3 0.1M, después se tituló hasta un pH de 8.5 con NaOH 0.1M. Después de 30 minutos de purga con N_2 a pH de 8.5, las macro algas se removieron por filtración usando filtros de membrana Nucleopore prelavados de 47 mm de diámetro, con un tamaño de poro de $0.2 \mu\text{m}$. El filtrado se tituló de nuevo a pH de 3.5 con HNO_3 0.1M. La diferencia entre el número de moles de NaOH (m_{NaOH}) necesario para alcanzar un pH de 8.5 y el número de moles de HNO_3 (m_{HNO_3}) necesario para restaurar el pH del filtrado a 3.5 es un estimado del número de moles de sitios de superficies (H^+_{sup}):

$$H^+_{\text{sup}} = m_{\text{NaOH}} - m_{\text{HNO}_3}$$

5.5 Ensayos de biosorción

Las soluciones experimentales se realizaron a partir de sales metálicas, utilizando $K_2Cr_2O_7$ para Cr(VI). Se prepararon soluciones stock de 500 mg Cr(VI)/L para posteriormente diluirlas y obtener las diferentes concentraciones deseadas.

Los ensayos de biosorción se llevaron a cabo por cuadruplicado en matraces Erlenmeyer de 250 ml. Se mezclaron 0.1 g de macro alga con 100 ml de solución experimental, bajo agitación constante. La agitación se realizó en un oscilador tipo campana con control de temperatura durante 4 horas. También estuvieron sometidos a diferentes valores de pH (2, 4, 6, y 8), los cuales fueron ajustados mediante la adición de HNO_3 cuando se necesitó una solución ácida y con NaOH cuando fue básica (Romera et al., 2007).

Los experimentos de cinética de la biosorción se realizaron a diferentes tiempos (0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6 horas) con *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* para determinar el equilibrio óptimo entre la solución y el biosorbente.

Las concentraciones utilizadas para los diferentes tipos de experimentos fueron de 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 y 10.0 mg/L de Cr(VI). Los experimentos fueron controlados mediante el análisis de la concentración de los metales y la medición del pH al inicio y al final de cada prueba. Al finalizar cada prueba, las muestras fueron centrifugadas a 6000 rpm durante 10 min, posteriormente se tomó una alícuota del sobrenadante para realizar la determinación cuantitativa de la concentración de Cr(VI), la cual se realizó a través de un espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 540 nm. Se realizaron experimentos blancos en los cuales se sumergieron las macro algas en soluciones libres de metal, con la finalidad de conocer si hubiese un aporte de Cr desde el biosorbente hacia la solución y se

observó una nula desorción. Asimismo, con el objeto de cuantificar posibles pérdidas de Cr(VI) durante los experimentos independientes del proceso de adsorción en las macro algas (por ejemplo, adsorción en las paredes de los matraces), se procedió a realizar experimentos con soluciones metálicas, pero sin biosorbentes.

5.6 Modelos cinéticos de biosorción de Cr(VI)

Los modelos cinéticos son usados para evaluar los datos experimentales de adsorción sobre *C. sertularioides* y *G. vermiculophylla*. Los parámetros cinéticos ayudan a predecir la tasa de adsorción, proporcionando información importante para diseñar y modelar los procesos de adsorción. De esta manera, la cinética de adsorción de *C. sertularioides* y *G. vermiculophylla* fue analizada usando los modelos cinéticos de primer orden, segundo orden, tercer orden, pseudo segundo orden (Ho et al., 2000; Qiu, et al., 2009), Elovich (Zeldowitsch, 1934) y difusión inter particular (Weber y Morris, 1963). La relación de conformidad entre los datos experimentales y los valores de predicción de los modelos fueron expresados por el coeficiente de correlación.

5.6.1 Modelo cinético de primer orden

El modelo cinético de primer orden supone que la tasa de adsorción está influenciada por la concentración del adsorbato y el número de sitios libres en el adsorbente para realizar la adsorción del metal. En términos de velocidad de reacción se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$$

donde q_t (mg/g) es la cantidad adsorbida en el tiempo t , q_e (mg/g) es la cantidad adsorbida en el equilibrio y K_1 (min^{-1}) es la constante cinética de primer orden. Integrando la ecuación y aplicando límites, $t = 0$, a $t = t$ y $q_0 = 0$ y $q_t = q_t$, se obtiene:

$$\ln q_t = \ln q_e - k_1 t$$

5.6.2 Modelo cinético de segundo orden

El modelo de segundo orden está basado en la capacidad del adsorbente para adsorber un soluto, más que en la concentración del soluto en la solución y describe la adsorción de iones divalentes (Ho, 1995). Una forma de la ecuación de segundo orden es:

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

Integrando la ecuación y aplicando límites, $t = 0$, a $t = t$ y $q_0 = 0$ y $q_t = q_t$, se obtiene:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_0} + k_2 t$$

5.6.3 Modelo cinético de tercer orden

Se conocen muy pocas reacciones cinéticas de tercer orden. En principio pueden dar lugar a reacciones de tercer orden los procesos elementales del tipo:



Si suponemos que partimos de las mismas concentraciones iniciales de reactivos, y que los coeficientes estequiométricos de los reactivos también son iguales, entonces:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_3(q_e - q_t)^3$$

Integrando la ecuación y aplicando límites, $t=0$, a $t=t$ y $q_0 = 0$ y $q_t = q_t$, se obtiene:

$$\frac{1}{q_t^2} = \frac{1}{q_0^2} + k_3 t$$

por lo tanto representando $1 / q_t^2$ frente a t obtenemos una recta de pendiente k_3 y ordenada en el origen $1/q_0^2$. Del valor de la pendiente podemos obtener la constante cinética K_3 .

5.6.4 Modelo cinético de pseudo-segundo orden

La cinética de adsorción puede ser descrita por el modelo de pseudo-segundo orden, el cual asume que la velocidad de intercambio iónico ocurre sobre la superficie y es la etapa limitante de la cinética de remoción. La cinética es de orden dos respecto al número de sitios disponibles para la adsorción o para el intercambio iónico. La ecuación diferencial es generalmente usada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)$$

donde k_2 (g/mg min) es la constante cinética de pseudo-segundo orden, q_e y q_t (mg/g) son la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio y al tiempo t . Integrando la ecuación teniendo como condiciones límites $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, y $t=0$ a $t = t$ y reordenando para obtener la forma linearizada resulta:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

El gráfico de t/q contra t da una línea recta con $1/q_e$ siendo la pendiente y $1/k_2 q_e^2$ el intercepto. No hay necesidad de conocer cualquier parámetro con anterioridad y los

gramos de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (q_2) y la tasa de adsorción constante (k_2) pueden ser evaluadas de la pendiente y el intercepto, respectivamente.

5.6.5 Modelo de Elovich

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimiadsorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Este modelo se ha utilizado en la identificación del mecanismo que controla el proceso de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Ozakar y Sengil, 2005).

La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$$

donde α (mg/g min) es la velocidad inicial de adsorción y β es una constante de desorción que está relacionada con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción (g/mg). Integrando la ecuación teniendo como condiciones límites $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, y $t=0$ a $t = t$ y reordenando para obtener la forma linearizada se tiene:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \beta \alpha + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Graficando q_t contra $\ln t$, se obtiene una relación lineal con una pendiente de $1/\beta$ y un intercepto $1/\beta \ln \alpha \beta$.

5.6.6 Modelo de difusión parabólica

Este modelo cinético evalúa si el paso limitante es la difusión de los iones metálicos dentro del sorbente (El-Sikaily, et al 2007). La posibilidad de la difusión intra-particular del metal es evaluada utilizando la siguiente ecuación:

$$q_t = \alpha + k_d t$$

donde q_t (mg/g), α es el intercepto y K_d (mg/g min^{0.5}) es la tasa constante de difusión intra-particular que se obtiene de la pendiente del gráfico q_t contra $t^{1/2}$, los valores de α brindan información acerca del espesor de la capa límite, la resistencia a la transferencia de masa externa se incrementa, cuando α aumenta.

5.7 Isotermas de adsorción

La relación entre la cantidad de una sustancia adsorbida a temperatura constante y su concentración en la solución en el equilibrio es llamada isoterma de adsorción. Es importante desde el punto de vista teórico y práctico, debido a que ayuda a optimizar el diseño de un sistema de adsorción para remover metales pesados en solución.

Las ecuaciones de las isotermas son usadas para describir los datos experimentales de adsorción. Los resultados obtenidos de los modelos estudiados brindan información muy importante sobre los mecanismos de adsorción, así como las características y afinidades del adsorbente. Los modelos de adsorción superficial generalmente más utilizados, son los modelos de Langmuir, Temkin y Freundlich, mediante los cuales se estudió la correlación entre la cantidad de metal adsorbido y su concentración en la fase líquida en equilibrio. Frecuentemente la regresión lineal se ha utilizado para determinar la isoterma que mejor se ajuste a

los valores de adsorción obtenidos y su aplicación es comparada juzgando los coeficientes de correlación obtenidos.

5.7.1 Isotherma de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir fue utilizado para estimar la capacidad de adsorción máxima correspondiente a una cubierta en monocapa sobre la superficie del adsorbente. Este modelo es válido para la adsorción de un soluto de una solución, a través de adsorción en monocapa sobre una superficie, la cual contiene un número finito de sitios idénticos de adsorción. El modelo de Langmuir asume energías uniformes de adsorción sobre la superficie sin la transmigración del adsorbato.

La ecuación de Langmuir es no lineal y es comúnmente expresada de la siguiente manera:

$$q_e = Q_{max} \frac{K_{eq} C_f}{1 + K_{eq} C_f}$$

donde q_e (mg/g) es la concentración de metal adsorbido por la macro alga y C_f (mg/L) la concentración de metal remanente en la solución en el equilibrio; mientras que Q_{max} es una constante que refleja la adsorción en una monocapa completa (mg/g) y K_{eq} es una constante de equilibrio de adsorción (L/mg) que representa la afinidad del sorbato por el sitio de enlace en el adsorbente.

De acuerdo a Volesky (2004) esta ecuación puede ser linearizada de la forma siguiente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{eq} Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_f$$

Un gráfico de C_e/q_e contra C_f indicará una línea recta, obteniéndose de la pendiente Q_{\max} y del intercepto se tendrá $1/K_a Q_{\max}$.

5.7.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich determina la intensidad de adsorción del sorbato sobre la superficie del adsorbente. Está basada en la adsorción sobre una superficie heterogénea y puede ser derivada asumiendo una reducción logarítmica en la entalpía de adsorción con el incremento en la fracción de sitios ocupados y esta dada por la siguiente ecuación no lineal (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

donde K_F (mg/g) y $1/n$ (valor entre cero y uno) son las constantes de Freundlich características del sistema, las cuales indican la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente, respectivamente, C_e (mg/L) corresponden a los miligramos de Cr(VI) adsorbido por gramo de biomasa y a la concentración residual en equilibrio del metal en solución. La ecuación de Freundlich puede ser linearizada en forma logarítmica:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

las constantes de Freundlich pueden ser determinadas, K_F del intercepto y $1/n$ de la pendiente, graficando los datos experimentales $\ln q_e$ contra $\ln C_e$.

5.7.3 Modelo de Tempkin

La isoterma de Tempkin asume que la caída en el calor de adsorción es lineal más que logarítmica como se estima en la isoterma de Freundlich. De acuerdo a lo anterior el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa formada deberá

reducirse linealmente conforme se forma la cubierta de moléculas, debido a los efectos de alguna interacciones indirectas entre el sistema adsorbato/adsorbente. La forma no lineal de la ecuación de Tempkin está dada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(A_T C_{eq})$$

Al linearizar la ecuación resulta:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_{eq}$$

Donde $B_T = (RT/b_T)$, T es la temperatura absoluta, R es la constante universal de los gases, la constante b_T está relacionada al calor de adsorción (J/mol), A_T es la constante de enlace en el equilibrio correspondiente a la máxima energía de enlace (L/g). Las constantes de Tempkin b_T y A_T se obtienen de la pendiente y el intercepto, respectivamente, a partir de un gráfico de q_e contra $\ln C_{eq}$.

5.8 Determinación de los parámetros termodinámicos

El análisis de los parámetros termodinámicos permite estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como también el efecto de la temperatura sobre dicho proceso. Para este trabajo se estimaron, el cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) (Nityanandi y Subbhuran, 2009).

La energía libre de Gibbs nos permite determinar si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG° indican que un proceso es espontáneo, por otro lado, valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el mismo no es capaz de evolucionar por sí solo. Este parámetro se calcula a partir de siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{ec.1}$$

ésta generalmente se utiliza en primera instancia a nivel de sistemas de gases ideales, pero su uso puede ser extendido a adsorción en interfases sólido-líquido muy diluido, ya que ello implica que la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del tipo gas ideal.

A través de la ecuación de Van't Hoff se puede obtener de manera gráfica los valores ΔH° y ΔS° (Mosavian et al., 2009). Esta se obtiene de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{ec.2}$$

Donde R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol °K), T es la temperatura en Kelvin y K_{eq} es la constante de equilibrio.

Al igualar la ecuación 1 y 2 se obtiene:

$$-RT \ln K_{eq} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{ec.3}$$

Al despejar $\ln K_{eq}$ se obtiene la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{ec.4}$$

Graficando $\ln K_{eq}$ contra $1/T$ se tendrá una línea recta, donde el intercepto será igual a $\Delta S^\circ/R$ y la pendiente será igual a $\Delta H^\circ/R$. En el caso de K_{eq} este se obtiene de la ecuación de la isoterma de Langmuir (Romero et al., 2005):

La entalpía de adsorción nos brinda información acerca de si el proceso de adsorción presenta un carácter exotérmico o endotérmico, se puede también

estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos).

Por medio de la entropía de adsorción se puede estimar la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si estos son profundos en la misma, se afecta la reversibilidad con lo que se obtendrá un valor negativo de la entropía de adsorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad.

5.9. Análisis estadístico de los datos.

Se calcularon medias y desviaciones estándar a la medición de las concentraciones procedentes de los experimentos, utilizando el paquete estadístico Excel 2007. Para comparar los efectos del pH, temperatura y cinética, se evaluaron las diferencias significativas entre las capacidades de biosorción en equilibrio mediante la prueba de Tukey HSD (Diferencia Significativa Honesta), la cual se realizó por medio del software Prisma.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La capacidad de biosorción de las macro algas está influenciada por muchos factores entre los que se incluyen: las propiedades de los iones metálicos (radio del ión, valencia, etc.) en solución acuosa, las condiciones en las cuales se realiza el proceso de biosorción como son: temperatura, pH, tiempo de contacto, la presencia de otros iones en la solución, la concentración inicial de los iones metálicos y de la biomasa; así como también de la especie de alga utilizada.

6.1 Densidad de sitios de adsorción

El experimento realizado por duplicado para conocer la densidad de los sitios superficiales de adsorción mostró que 2 g de la macro alga *C. sertularioides*, requirieron de 6 mL de HNO₃ 0.1 M en ambas muestras para llevar la solución a un pH de 3.5, mientras que para elevar el pH a 8.5 requirió de 10 mL de NaOH 0.1 M en la muestra 1 y de 10.2 mL en la muestra 2.

Una vez que se llevó la solución a pH de 8.5, se filtró para eliminar impurezas de la solución. La solución filtrada fue de nuevo acidificada a pH de 3.5, requiriéndose de 3.6 mL de HNO₃ 0.1 M en la muestra 1 y de 3.4 mL en la muestra 2. La cantidad de sitios superficiales para esta macro alga fue en promedio de 3.3×10^{-4} moles/g.

Para la macro alga *G. vermiculophylla* se realizaron los pasos descritos anteriormente para obtener la densidad de sitios superficiales, los cuales en promedio fueron de 2.5×10^{-4} moles/g.

Los resultados obtenidos indican que la macro alga *Caulerpa sertularioides* registró una mayor cantidad de sitios superficiales de adsorción (32 % más), en comparación a los valores obtenidos para la macro alga *G. vermiculophylla*. Estos

resultados fueron similares a los encontrados por Hernández- Tovalín (2010) en los cuales *C. sertularioides* presentó 13 % más de sitios superficiales que *G. vermiculophylla*.

6.2 Biosorción de Cr(VI) en *Caulerpa sertularioides*

6.2.1 Cinética de adsorción

Como se mencionó anteriormente los modelos cinéticos ayudan a predecir la tasa de adsorción y brindan información para diseñar y modelar los procesos de adsorción. Para conocer la cantidad de Cr(VI) adsorbida en los diferentes tiempos de muestreo de los experimentos se consideró la diferencia entre la concentración inicial de la solución experimental y la concentración correspondiente a cada intervalo muestreado. Se calculó la concentración de Cr(VI) a partir de los valores de absorbancia cuantificados por el espectrofotómetro UV-visible mediante la elaboración de curvas de calibración y se utilizó la ecuación de la recta con ordenada en el origen, que se representa en la forma:

$$y = mx + b$$

Donde b es la ordenada en el origen y m es la pendiente.

Para la concentración de 1 mg/L, utilizando *C. sertularioides* como biosorbente, se obtuvo la siguiente curva, a partir de la cual se obtuvieron b y m , utilizando el programa Excel 2007.

[Cr(VI)]	[Abs]
0	0.005
0.05	0.024
0.1	0.084
0.5	0.395
1	0.796
pendiente	0.7977
intersección	-0.0025
r	0.9997
R ²	0.9993

Los valores de absorbancia obtenidos en el intervalo de tiempo de 0 a 360 minutos en las 4 replicas experimentales fueron los siguientes:

Tiempo (min)	[A] ₁	[A] ₂	[A] ₃	[A] ₄
0	1.045	1.047	1.047	1.041
30	0.269	0.254	0.254	0.275
60	0.221	0.254	0.252	0.253
90	0.361	0.398	0.395	0.391
120	0.403	0.383	0.39	0.387
180	0.407	0.379	0.395	0.338
240	0.41	0.405	0.398	0.394
360	0.413	0.416	0.42	0.406

Para conocer los miligramos por litro de Cr(VI) remanentes en la solución, se realizó un despeje de la ecuación de la recta, para obtener:

$$x = \frac{y - b}{m}$$

Finalmente, se procedió a conocer los miligramos por gramo de Cr(VI) adsorbido al tiempo t , para lo cual se utilizó la siguiente ecuación:

$$q = (C_i - C_f) \frac{V}{W}$$

Donde q son los miligramos por gramo de Cr(VI) adsorbido, C_i y C_f es la concentración inicial y final de Cr(VI) en miligramos por litro, V es el volumen utilizado en litros, y W son los gramos de macro alga utilizados.

Una vez que se obtuvieron los resultados experimentales se les aplicaron los modelos cinéticos con el fin de identificar cuál de ellos es el que mejor describe el proceso de adsorción.

En la tabla 6.1 se presentan los coeficientes de determinación (R^2) y en el anexo 1 se presentan los valores obtenidos de los parámetros de cada ecuación cinética, así como los coeficientes de determinación a partir de los datos experimentales, a las diferentes concentraciones y valores de pH.

Como se puede observar en la tabla 6.1, el valor más alto para el coeficiente de determinación, para todas las concentraciones y todos los pH, se registró para la ecuación de pseudo segundo orden, con valores que estuvieron siempre por arriba de $R^2=0.9$. En el anexo 1 se observa que los valores de q_0 para la concentración de 0.1 mg/L, variaron de 0.07 a pH 2 a 0.07 a pH 8, mientras que los valores de K_2 oscilaron de -1.19 (g/mg*min) a pH 2 y de -2.9 (g/mg*min) a pH 6. Para la concentración de 0.5 mg/L, se registró un valor de $q_0 = 0.32$ mg/g a pH 2 y 4, a pH de 6 a 8 fue de 0.26 y 22 mg/g; los valores de K_2 fueron disminuyendo con el aumento del pH, de -0.35 a -0.50 (g/mg*min). Las concentraciones de 1 mg/L, 5 mg/L y 10 mg/L, mostraron un comportamiento similar, ya que conforme fue aumentando el pH los valores de q_0 y K_2 fueron disminuyendo. Para 1 mg/L, el valor más alto fue de 0.55 mg/g a pH 2, mientras que el valor de K_2 fue de -0.09. Los valores más altos para q_0 y K_2 a la concentración de 5 mg/L, fue a pH 4 con 2.7 mg/g para q_0 y de -0.03 para K_2 .

Para la concentración de 10 mg/L, los valores registrados de q_0 , oscilaron de 4.3 mg/g a pH 2 y de 2.2 a pH 8, mientras que los valores de K_2 fueron de -0.2 a todos los pH, excepto para pH 8 que registró un valor de -0.032. En vista de los

resultados obtenidos, se puede decir que el modelo de cinético de pseudo segundo orden, brinda una mejor correlación para la biosorción de Cr(VI) sobre *C. sertularioides*, en contraste a los otros modelos cinéticos estudiados.

De acuerdo a Ho (1995) la aplicación del modelo de pseudo segundo orden esta sujeto a la disponibilidad de sitios de adsorción sobre el adsorbente, más que a la concentración del adsorbato en la solución. Estos resultados estuvieron de acuerdo con los obtenidos por Hamadi et al. (2001) al estudiar la cinética de adsorción de Cr(VI) usando neumáticos y aserrín como sorbentes y con lo reportado por Sari y Tuzen (2008), quienes emplearon el alga roja *Ceramium virgatum* como biosorbente. Según Ho y McKay (2000), este modelo describe adecuadamente el comportamiento de la biosorción de Cr(VI), con la adsorción química siendo el paso que controla el proceso. De acuerdo a Gupta y Keegan (1998); Fourest et al. (1992) y Sharma y Foster (1993), la adsorción de Cr(VI) es debida a enlaces electrostáticos en grupos cargados positivamente como los grupos aminos (NH_3^+); sin embargo, Lee et al. (2000) y Kratochvil et al., (1998) afirman que en el proceso de adsorción de Cr(VI) por algas puede realizarse por intercambio de aniones.

6.2.2 Efecto del pH

En las figuras 6.1 y 6.2, se puede observar que los valores más altos de remoción se presentaron en condiciones ácidas. Para la concentración de 0.1 mg/L los valores más altos absorbidos fueron de 0.091 mg/g a pH 2, registrando porcentajes de remoción de 89 % en los primeros 120 y 180 minutos (tabla 6.2).

Tabla 6.1 Coeficientes de determinación R^2 de los modelos cinéticos de la biosorción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides* a 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

pH	Primer orden	Segundo orden	Tercer orden	Pseudo Segundo orden	Difusión parabólica	Elovich
0.1 mg/L						
2	0.344	0.382	0.309	0.992	0.243	0.154
4	0.885	0.905	0.919	0.987	0.830	0.721
6	0.730	0.728	0.724	0.996	0.727	0.893
8	0.406	0.434	0.451	0.966	0.319	0.220
0.5 mg/L						
2	0.551	0.566	0.583	0.999	0.642	0.722
4	0.554	0.573	0.592	0.999	0.687	0.837
6	0.589	0.599	0.609	0.999	0.710	0.811
8	0.959	0.964	0.946	0.999	0.958	0.889
1.0 mg/L						
2	0.771	0.779	0.787	0.994	0.757	0.679
4	0.825	0.843	0.858	0.996	0.820	0.758
6	0.809	0.812	0.815	0.998	0.855	0.826
8	0.727	0.722	0.716	0.989	0.767	0.732
5.0 mg/L						
2	0.756	0.755	0.754	0.992	0.781	0.729
4	0.833	0.836	0.839	0.999	0.850	0.787
6	0.786	0.790	0.795	0.999	0.859	0.868
8	0.728	0.758	0.784	0.992	0.683	0.594
10.0 mg/L						
2	0.773	0.777	0.780	0.998	0.818	0.792
4	0.883	0.884	0.885	0.997	0.860	0.765
6	0.855	0.864	0.871	0.998	0.896	0.871
8	0.866	0.871	0.874	0.998	0.891	0.842

Para la concentración de 0.5 mg/L de Cr(VI) se registró el valor más alto de adsorción de 0.428 mg/g a los 30 minutos a pH 4, con un porcentaje de remoción de 79 %. Sin embargo a partir de los 60 minutos los valores de adsorción fueron muy similares a pH 2 y 4 oscilando entre 0.419 mg/g y 0.330 mg/g, mientras que los porcentajes de remoción fueron del 71 y 60 % (tabla 6.3). Este fenómeno puede deberse a que en condiciones ácidas los grupos funcionales en la superficie del alga están protonados y las especies HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Cr^{3+} comienzan a dominar (Ahalya et al., 2005). De acuerdo al diagrama de las figuras 1 y 2 (Berner et al., 2010), la presencia de Cr^{3+} en ambientes oxidantes puede suceder bajo condiciones ácidas ($\text{pH} < 3.5$). Estas condiciones pueden presentarse en ambientes tales como los drenajes ácidos de la actividad minera (Konhauser et al., 2011).

El incremento en la adsorción de Cr(VI) a este pH puede ser debido a enlaces electrostáticos en grupos cargados positivamente como los grupos aminos (NH_3^+) (Gupta y Keegan 1998; Fourest et al. 1992; Sharma y Foster 1993), así como a intercambio de aniones (Lee et al., 2000; Kratochvil et al., 1998).

De acuerdo a Park, et al (2005), el cromo puede ser removido por la biomasa no viva a través de dos mecanismos, en el mecanismo I el Cr(VI) es directamente reducido a Cr(III) al entrar en contacto con los grupos donadores de electrones de la biomasa. El mecanismo II consta de tres pasos, en el paso 1, el Cr(VI) se enlaza a grupos con grupos con carga positiva presentes en la superficie de la biomasa, en el segundo el Cr(VI) se reduce a Cr(III) por medio de grupos adyacentes donadores de electrones y en el tercer y último paso, se liberan los iones de Cr(III) hacia la fase acuosa debido a repulsiones electrostáticas entre los grupos con

carga positiva y los iones de Cr(III), o también se pueden formar complejos entre el Cr(III) con grupos adyacentes capaces de enlazar Cr(III). Higuera et al (2005) indica que a medida que se desarrolla el proceso de adsorción se presenta una disminución en el valor del E_h indicando la reducción a Cr(III), ya que los valores de E_h , alcanzan a ubicarse dentro de la zona de estabilidad del Cr(III).

Para este trabajo de investigación la adsorción de Cr(VI) por las macro algas se realizó a partir de medir las concentraciones inicial y final de Cr(VI), sin tomar en cuenta las reacciones de óxido reducción entre la biomasa y el Cr(VI) y la posterior presencia de Cr(III) en la solución.

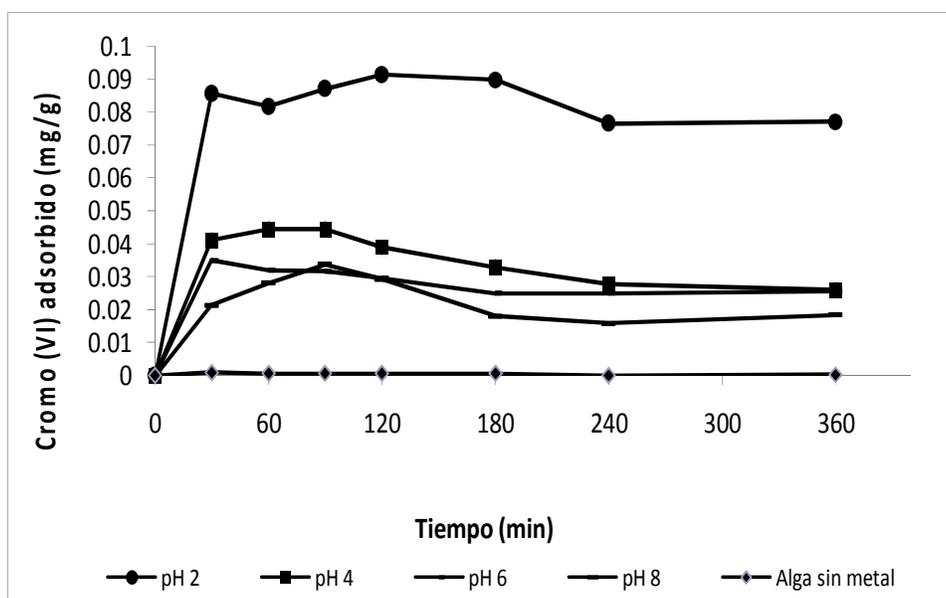


Figura 6.1.- Biosorción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides* para la concentración inicial de 0.1 mg/L de Cr(VI), temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tabla 6.2.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides*. Concentración inicial de 0.1 mg/L, temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tiempo (min)	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	84.08	40.34	34.38	20.99
60	80.21	43.63	31.40	27.54
90	85.59	43.63	31.12	33.21
120	89.84	38.26	29.03	28.74
180	88.28	32.31	24.57	17.71
240	75.13	27.24	24.55	15.63
360	75.80	25.44	25.15	18.03

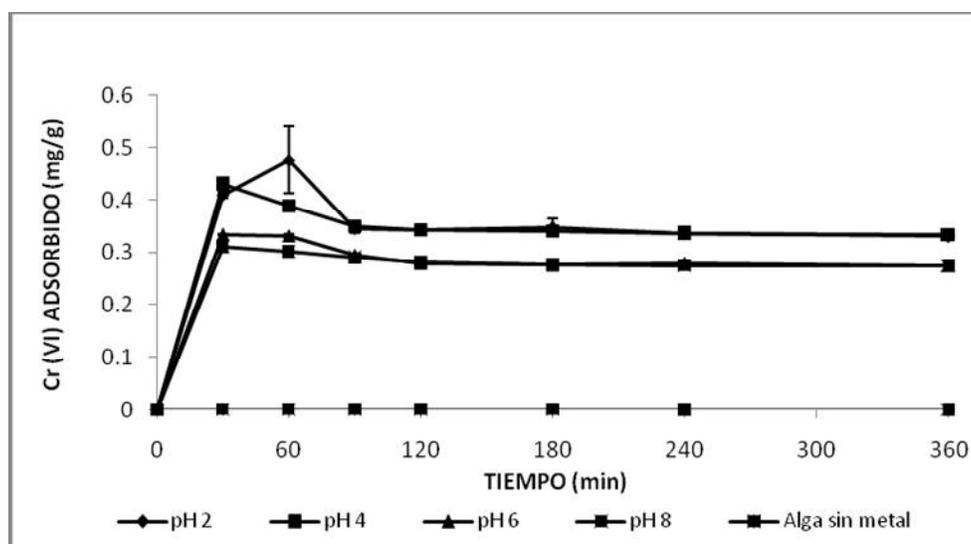


Figura 6.2.- Biosorción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides*. Concentración inicial de 0.5 mg/L de Cr(VI), temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tabla 6.3.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides*. Concentración inicial de 0.5 mg/L, temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tiempo (min)	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	75.45	79.00	61.37	57.20
60	77.79	71.57	61.04	55.64
90	63.57	64.53	54.41	53.37
120	63.13	63.28	51.37	51.85
180	64.19	62.77	50.91	51.03
240	62.07	61.81	51.25	50.65
360	60.92	61.54	50.57	50.62

Las figuras 6.3, 6.4 y 6.5 muestran que para concentraciones más altas (1, 5 y 10 mg/L) se presentó un comportamiento similar que para las concentraciones bajas, con valores de remoción más altos a pH bajo de 2 y 4. Para la concentración de 1 mg/L, el valor de adsorción más alto fue de 0.772 a pH 2 a los 90 minutos, con un valor de remoción de 66.67 % (tabla 6.4). Para la concentración de 5 mg/L, la adsorción fue de 3.550 mg/g a los 90 minutos, con un porcentaje de remoción de 68.55 % (tabla 6.5). Para esta concentración conforme avanzó el tiempo de contacto entre el sorbente y el adsorbato (180 minutos), los valores más altos de adsorción se registraron a pH 4. Mientras que para la concentración de 10 mg/L, la adsorción más alta fue de 5.525 a los 60 minutos, con un porcentaje de remoción 75.29 % a pH 2 (tabla 6.6).

Estos resultados fueron similares a los obtenidos por Ozdemir y Baysal (2004) en su trabajo sobre biosorción de cromo y aluminio en *Chryseomonas luteola* TEM05

en el que a un pH de 4 la eficiencia de remoción de cromo (VI) fue similar a los valores obtenidos a un pH de 2 durante los primeros 120 minutos, después de este tiempo la adsorción tuvo un comportamiento constante.

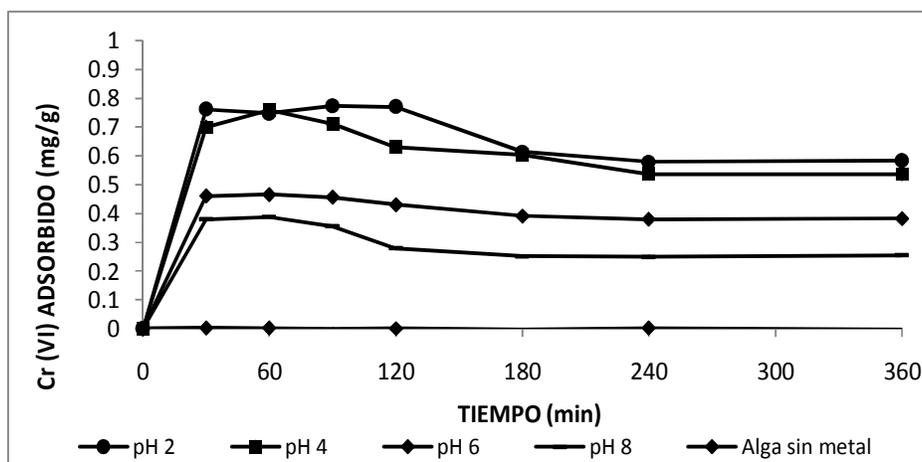


Figura 6.3.- Biosorción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides*. Concentración inicial de 1.0 mg/L de Cr(VI), temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tabla 6.4.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides*. Concentración inicial de 1.0 mg/L, temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tiempo (min)	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	65.66	60.36	39.71	32.73
60	64.50	65.36	40.17	33.52
90	66.67	61.22	39.28	30.64
120	66.40	54.34	37.11	24.15
180	52.98	52.02	33.73	21.62
240	49.97	46.30	32.66	21.48
360	50.27	46.19	32.95	21.97

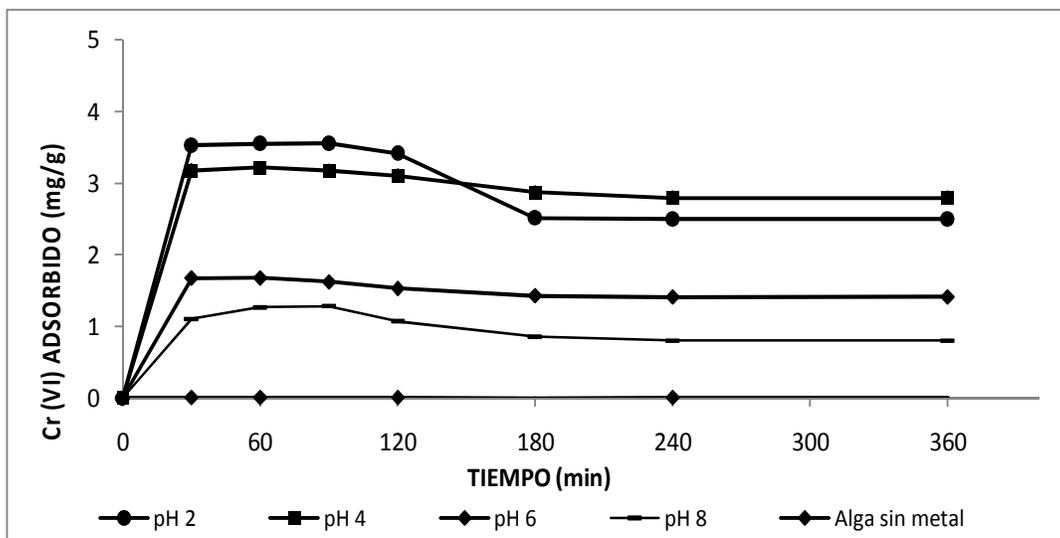


Figura 6.4.- Biosorción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides*. Concentración inicial de 5.0 mg/L de Cr(VI), temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tabla 6.5.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides*. Concentración inicial de 5.0 mg/L, temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tiempo (min)	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	68.05	61.25	32.20	21.25
60	68.52	62.09	32.29	24.41
90	68.55	61.17	31.25	24.68
120	65.86	59.84	29.48	20.63
180	48.46	55.36	27.50	16.45
240	48.14	53.84	27.10	15.41
360	48.17	53.86	27.21	15.38

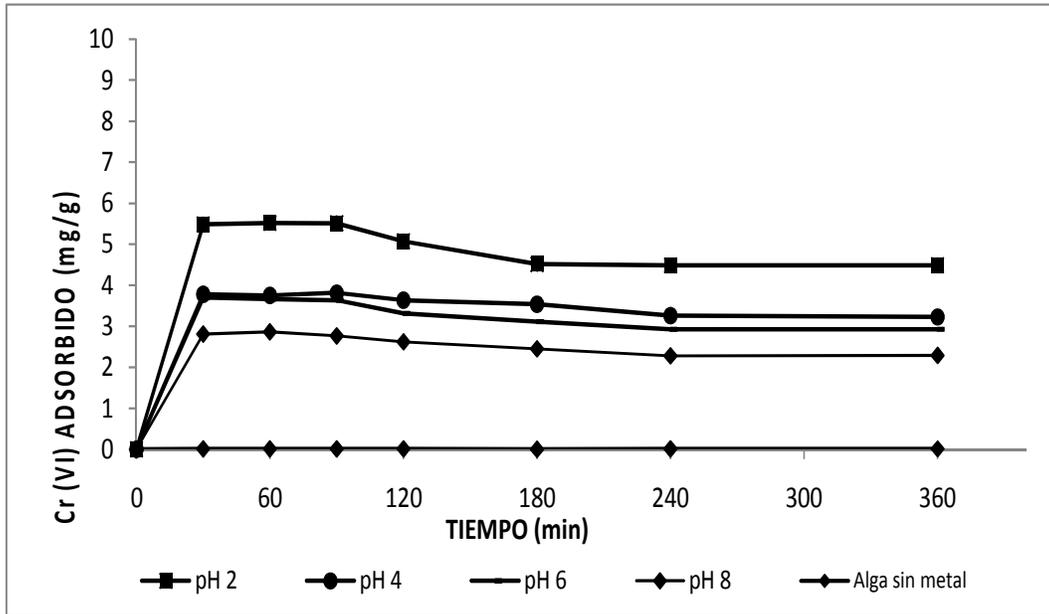


Figura 6.5.- Biosorción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides*. Concentración inicial de 10 mg/L de Cr(VI), temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tabla 6.6.- Porcentajes de remoción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides*. Concentración inicial de 10 mg/L, temperatura 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tiempo (min)	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	74.73	51.45	50.36	38.28
60	75.29	51.12	49.90	39.03
90	75.14	52.03	49.53	37.67
120	69.10	49.57	45.08	35.73
180	61.60	48.17	42.15	33.36
240	61.22	44.42	39.85	31.03
360	61.13	44.10	39.85	31.17

6.2.3 Efecto de la concentración inicial

Para el análisis del efecto de la concentración inicial se evaluaron cinco concentraciones (0.1, 0.5, 1, 5, y 10 mg/L de Cr(VI)). Los datos obtenidos se analizaron estadísticamente para cada condición de pH, con el software Prisma y se observó que presentaron diferencias significativas. Los resultados muestran que la concentración inicial de Cr(VI) tuvo una marcada influencia en el proceso de adsorción. Se pudo observar, para todos los pH, que en los primeros 30 a 90 minutos la velocidad de adsorción es mayor y conforme se aumentó la concentración del metal, la cantidad de metal adsorbida también aumentó, pero los porcentajes de remoción disminuyeron.

Al comparar todas las concentraciones se pudo observar que a pH 2 se registraron los valores de adsorción más altos con 5.484 mg/g a la concentración de 10 mg/L y, en general, los valores del porcentaje de remoción fueron altos (por arriba del 48 %). Por otro lado, a la concentración de 0.5 mg/L se registraron los porcentajes de remoción más altos con una variación de 77 y 79 % a pH 2 y 4. Cetinkaya et al (1999) estiman que el incremento en la concentración del metal provoca que disminuya la resistencia a la transferencia de masa entre la fase acuosa y la fase sólida dando como resultado una alta probabilidad de colisiones entre los iones de Cr(VI) y el biosorbente. Para Dönmez et al., (1999) el hecho de que el porcentaje de remoción disminuya con el incremento de la concentración inicial, puede explicarse por el hecho de que todos los adsorbentes tienen un número limitado de sitios activos, los cuales deberán comenzar a saturarse con el aumento de la concentración.

6.2.4 Isotermas de adsorción

Los modelos de Langmuir, Freundlich y Tempkin fueron utilizados para evaluar la biosorción de Cr(VI). La determinación de los parámetros de ambos modelos permite evaluar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción del metal. Los valores de los parámetros y los coeficientes de determinación obtenidos para todos los valores de pH estudiados se muestran en la tabla 6.7.

Los valores obtenidos experimentalmente se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, basados en sus coeficientes de determinación (R^2), los cuales estuvieron entre 0.96 y 0.98. Para el modelo de Freundlich, K_F y n variaron de 0.50 mg/g y 1.14 g/L a los 10 °C, respectivamente, los registrados a 25 °C fueron $K_F = 1.28$ mg/g y n 1.23 g/L. A 40 °C los valores de K_F y n fueron de 1.89 mg/g y 1.35 g/L, respectivamente. En el modelo de Tempkin la constante A_T fue aumentando de 7.57 a 29.03 L/g, conforme se incrementó la temperatura de 10 a 40 °C y la constante b_T varió de 0.59 a 0.89 KJ/mol. En el caso del modelo de Langmuir los coeficientes de determinación fueron los más bajos de los tres modelos, los valores para las constantes Q_{max} y K_{eq} a 10 °C fueron de 9.49 mg/g y 0.06 L/g respectivamente. Para 25°C Q_{max} registro un valor de 10.02 mg/g y K_{eq} de 0.16, mientras que a los 40 °C, Q_{max} y K_{eq} registraron valores de 12.04 mg/g y 0.23 L/g. Por otro, se puede observar que en los modelo de Langmuir y Freundlich, las constantes aumentaron su valor numérico conforme aumentaba la temperatura. De acuerdo a Romero et al. (2005), este comportamiento es debido a que el proceso es endotérmico. Han et al. (2010) considera que los valores de n ($1 < n < 10$) indican una alta capacidad del adsorbente para remover Cr(VI). Por otro lado, Bishnoi et al (2007) estiman que la magnitud de K_F determina una alta capacidad de adsorción de la biomasa y que los valores de n mayores que uno indican una adsorción

favorable. Herrejon et al. (2008) obtuvieron resultados similares y sugieren que la adsorción del metal se realizó sobre una superficie heterogénea principalmente por medio de fuerzas electrostáticas.

Tabla 6.7.- Valores de los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la biosorción de Cr(VI) por *Caulerpa sertularioides* a una temperatura de 10, 25 y 40 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

	Langmuir			Freundlich			Tempkin		
	K_L (L/g)	Q_{max} (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)	n (g/L)	R^2	b_T (kJ/mol)	A_T (L/g)	R^2
10°C	0.06	9.49	0.48	0.50	1.14	0.99	0.59	7.57	0.77
25°C	0.16	10.02	0.20	1.28	1.23	0.96	0.77	16.84	0.65
40°C	0.23	12.04	0.40	1.89	1.35	0.97	0.89	29.03	0.69

6.2.5 Comportamiento termodinámico

Los parámetros termodinámicos se calcularon de manera gráfica. Los valores obtenidos de ΔG° a los 10 a 40 °C (tabla 6.8) fueron disminuyendo conforme se aumentó la temperatura. El valor registrado para ΔH° fue positivo, mientras que para la ΔS° el valor registrado fue negativo. De acuerdo a Ertugay y Bayhan, (2008), los valores positivos ΔG° indican que el proceso de adsorción no fue espontáneo y que fue dependiente de la temperatura y estos resultados justificarían porque la adsorción es mayor con el aumento de la temperatura. El valor de ΔH° obtenido fue de 35.3 ± 7.03 , de acuerdo a Aksakal y Ocun (2010) este valor puede ser atribuido a un proceso de adsorción fisicoquímica, más que una adsorción puramente física o química. Por otro lado, Babarinde et al, (2012) estiman que los valores positivos de la ΔS° sugiere un incremento en la aleatoriedad en la inter-fase sólido-líquido y que las moléculas de solvente adsorbidas, las cuales son desplazadas por las especies de adsorbato, ganan más

entropía translacional que es pérdida por las moléculas/iones de adsorbato, permitiendo así la prevalencia de aleatoriedad en el sistema.

Tabla 6.8.- Parámetros termodinámicos de la biosorción de Cr(VI) en la macro alga *Caulerpa sertularioides*, a diferentes temperaturas.

T(°K)	K_{eq}	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
283	0.05	6.48 ± 0.75		
293	0.16	4.95 ± 0.65	35.3 ± 7.03	0.10 ± 0.02
313	0.23	3.42 ± 0.72		

6.3. Biosorción de Cr(VI) en *Gracilaria vermiculophylla*

6.3.1 Cinética de adsorción

Una vez obtenidos los resultados experimentales, se les aplicaron los modelos cinéticos con el fin de identificar cuál de ellos es el que mejor describe el proceso de adsorción. En la tabla 6.9 se presentan los coeficientes de determinación (R^2) y en el anexo 2 se presentan los valores obtenidos de los parámetros de cada ecuación cinética, así como los coeficientes de determinación a partir de los datos experimentales, a las diferentes concentraciones y valores de pH.

En general, la macro alga *G. vermiculophylla* mostró un comportamiento similar a la biosorción de cromo por *C. sertularioides* (Tabla 6.9). El valor más alto para el coeficiente de determinación, para todas las concentraciones y todos los pH, se registró para la ecuación de pseudo segundo orden, con valores que estuvieron siempre por arriba de $R^2=0.90$, el valor más altos para q_0 para la concentración de 0.1 mg/L, fue de 0.028 a pH 2, mientras que para K_2 fue de -1.9 (g/mg*min). Para la concentración de 0.5 mg/L, q_0 registró un valor de 0.16 mg/g a pH 2, los valores de

K_2 fue de -0.21 (g/mg*min). Las concentraciones de 1 mg/L, 5 mg/L y 10 mg/L, mostraron un comportamiento similar, ya que conforme fue aumentando el pH los valores de q_0 y K_2 fueron disminuyendo. Para 1 mg/L el valor más alto fue de 0.19 mg/g a pH 4, mientras que el valor de K_2 fue de -0.18. Los valores más altos para q_0 y K_2 a la concentración de 5 mg/L, fue a pH 2 con 0.96 mg/g y un valor muy cercano de 0.95 mg/g para pH 4.

Para la concentración de 10 mg/L, los valores registrados de q_0 , fue mayor a pH 4 con 2.0 seguido por 1.77 mg/g a pH 2, mientras que los valores de K_2 fueron de -0.1 a pH 4, siendo menor para pH 2 que registro un valor de -0.03. Al igual que para la *C. sertularioides*, los resultados obtenidos, indican que el modelo de cinético de pseudo segundo orden, brinda una mejor correlación para la biosorción de Cr(VI) sobre *G. vermiculophylla*.

De acuerdo a Ho y McKay (1999) la aplicación del modelo de pseudo segundo orden está sujeto a la disponibilidad de sitios de adsorción sobre el adsorbente, más que a la concentración del adsorbato en la solución. Estos resultados fueron similares a los obtenidos por Sharma y Foster (1993; 1994) quienes reportaron que la cinética de la adsorción de Cr(VI) usando turba, hojarasca y carbón activado siguió un orden de reacción de pseudo segundo orden. De acuerdo a Ho y McKay (2000) este modelo describe adecuadamente el comportamiento de la biosorción de Cr(VI), con la adsorción química siendo el paso que controla el proceso.

Tabla 6.9 Coeficientes de determinación R^2 de los modelos cinéticos de la biosorción de Cr(VI) por *Gracilaria vermiculophylla* a 25 °C, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

0.1 mg/L	Primer orden	Segundo orden	Tercer orden	Pseudo Segundo orden	Difusión parabólica	Elovich
pH						
2	0.562	0.460	0.572	0.975	0.655	0.679
4	0.852	0.849	0.831	0.986	0.958	0.936
6	0.907	0.906	0.897	0.979	0.899	0.811
8	0.955	0.965	0.953	0.967	0.925	0.850
0.5 mg/L						
2	0.801	0.781	0.737	0.994	0.862	0.891
4	0.865	0.882	0.898	0.998	0.930	0.950
6	0.840	0.858	0.870	0.984	0.875	0.640
8	0.855	0.880	0.895	0.983	0.784	0.670
1.0 mg/L						
2	0.921	0.928	0.930	0.985	0.920	0.859
4	0.426	0.478	0.522	0.975	0.295	0.183
6	0.780	0.823	0.860	0.993	0.733	0.853
8	0.731	0.761	0.786	0.991	0.746	0.723
5.0 mg/L						
2	0.915	0.979	0.982	0.987	0.923	0.926
4	0.952	0.961	0.953	0.970	0.918	0.826
6	0.951	0.966	0.973	0.992	0.927	0.952
8	0.939	0.953	0.964	0.997	0.960	0.922
10.0 mg/L						
2	0.844	0.819	0.796	0.946	0.836	0.735
4	0.832	0.847	0.859	0.990	0.885	0.886
6	0.688	0.747	0.804	0.997	0.631	0.818
8	0.905	0.893	0.887	0.951	0.845	0.718

6.3.2 Efecto del pH

Las figuras 6.6, 6.7 y 6.8 muestran que los valores de adsorción de Cr(VI) en la macro alga *G. Vermiculophylla* exhibieron un comportamiento similar a concentraciones iniciales de 0.1, 0.5 y 1 mg/L, registrando a pH ácidos (2 y 4) los valores de adsorción más altos. La concentración 0.1 mg/L registró una adsorción de 0.050 mg/g de Cr(VI), durante los 60 y 90 minutos, con un porcentaje de remoción de 57 % a pH 2 (tabla 6.10).

En la concentración de 0.5 mg/L, se obtuvo una adsorción de Cr(VI) de 0.3446 mg/g, a pH de 2, con un porcentaje de remoción del 82 % (tabla 6.11). A partir de los 120 minutos los valores más altos de adsorción fueron más altos a pH 4. A La concentración de 1 mg/L durante la primera hora los valores de adsorción fueron de 0.32 mg/L a pH 2, sin embargo, fue a partir de los 90 minutos cuando se registró el valor más alto de adsorción de 0.362 mg/g a pH 4, teniendo un porcentaje de remoción del 47 % a pH 2 (tabla 6.12). Como se mencionó antes, las especies predominantes de cromo (VI) a pH ácido, (2 y 4), son los cromatos y dicromatos (HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

El hecho de que los valores más altos, se registraran a pH 2, puede ser explicado con base en diferentes trabajos realizados sobre el tema, como el trabajo de Liu et al. (1995), quien estableció que un factor que puede ser importante, es que a valores de pH de 1 a 4 el Cr(VI) se reduce a Cr (III), ya que la pared celular del alga contiene diferentes donadores de electrones, y esta reducción se ve favorecida a valores de pH bajos (Bloomfield y Pruden, 1980; Grove y Ellis, 1980; Stollenwerk y Grove, 1985). Además, Viera et al. (2008), utilizando biomasa de *Sargassum sp.*, reportó en sus resultados que la mejor remoción se obtuvo a pH de 2.

Los figuras 6.9 y 6.10, muestran que los valores obtenidos para las concentraciones de 5 y 10 mg/L, tuvieron comportamientos similares, a las concentraciones más pequeñas, ya que la adsorción del metal tuvo un comportamiento variable con el transcurso del tiempo.

Durante los primeros 30 y 60 minutos se registraron valores de adsorción similares con porcentajes de remoción que oscilaron entre los 40 y 55 % en ambas concentraciones (tablas 6.13 y 6.14).

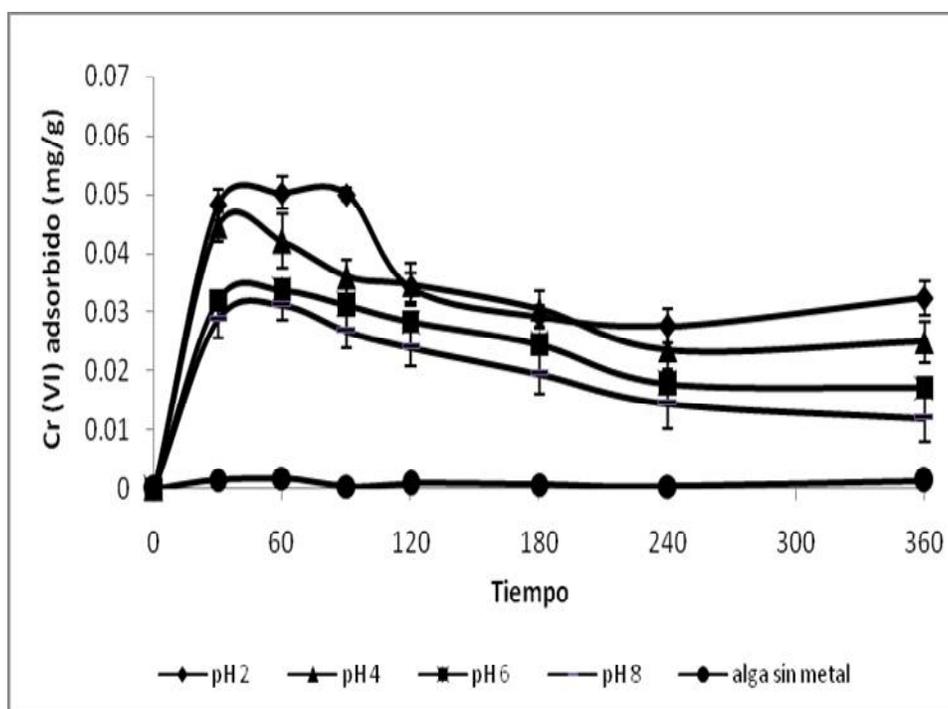


Figura 6.6.- Resultados de *Gracilaria vermiculophylla* para la concentración de 0.1 mg/L de Cr(VI), utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tabla 6.10.- Porcentajes de remoción para la concentración de 0.1 mg/L de Cr(VI) por *Gracilaria vermiculophylla* utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tiempo (min)	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	55.11	48.76	31.99	29.34
60	57.43	45.93	33.81	31.87
90	57.19	39.30	31.32	27.26
120	39.08	37.78	28.37	24.47
180	33.39	33.37	24.51	19.84
240	31.54	25.66	17.92	14.74
360	36.98	27.26	17.26	12.20

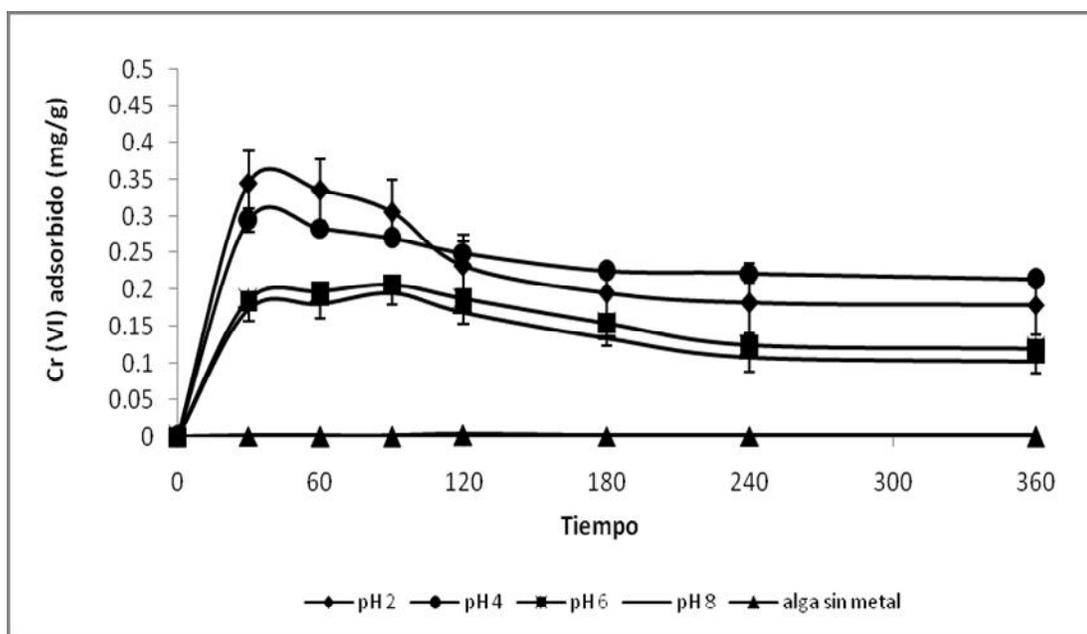


Figura 6.7.- Resultados de *Gracilaria vermiculophylla* para la concentración de 0.5 mg/L de Cr(VI), utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tabla 6.11.- Porcentajes de remoción para la concentración de 0.5 mg/L de Cr(VI) por *Gracilaria vermiculophylla*, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tiempo (min)	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	82.96	70.86	43.67	39.71
60	80.77	68.39	46.58	41.40
90	73.51	64.78	48.80	44.94
120	55.81	60.10	44.44	38.68
180	46.85	54.18	36.23	30.59
240	43.65	53.47	29.36	24.76
360	43.11	51.29	28.20	23.34

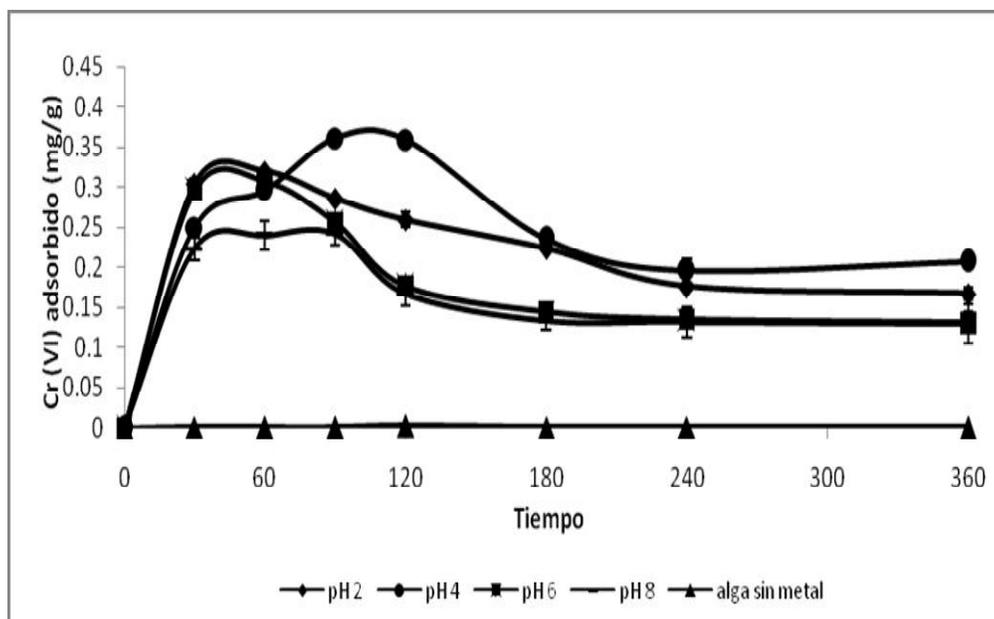


Figura 6.8.- Resultados de *Gracilaria vermiculophylla* para la concentración de 1mg/L de Cr(VI), utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tabla 6.12.- Porcentajes de remoción para la concentración de 1 mg/L de Cr(VI) por *Gracilaria vermiculophylla*, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tiempo (min)	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	40.59	32.50	32.98	24.61
60	42.58	38.50	34.27	26.39
90	38.08	47.03	28.56	26.62
120	34.58	46.79	19.73	18.46
180	29.76	30.68	16.09	14.66
240	23.42	25.47	15.08	14.53
360	22.28	27.07	14.60	14.23

A partir de los 90 a los 240 minutos se observaron valores de remoción muy similares a pH 2 y 4, de los 120 a los 360, se registró una mejor remoción a pH 4. La remoción a pH de 6 y 8, en estas dos concentraciones, tuvieron adsorciones que variaron de 3.351 y 2.421 mg/g de Cr(VI) para ambas concentraciones, con porcentajes de remoción máxima de 38.48 y 26.56 %, respectivamente.

A pH de 6 y 8 las especies predominantes en solución del cromo hexavalente son $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, pero en mayor medida CrO_4^{2-} (Campanella,1996), las cuales son las formas más solubles de Cr(VI) y por lo tanto las más móviles en el ambiente (Stollenwerk y Grove, 1985). La carga negativa de estas especies de cromo provoca que la adsorción de Cr(VI) a estos valores de pH sea menor que a pH de 2 y 4, ya que los grupos funcionales de los compuestos de la pared celular

comienzan a tener predominantemente carga negativa y tienden a repeler los aniones de cromo hexavalente (Aksu y Akpinar 2001).

Otro factor que puede reducir la adsorción a estos pH, es la posible competencia de los CrO_4^{-2} y los OH^- por los sitios de enlace (Saroj et al., 2006), por lo que la remoción obtenida en estas condiciones es probable se realice por medios físicos, es decir, atracción electrostática en la superficie del sorbente (Gupta et al., 2001).

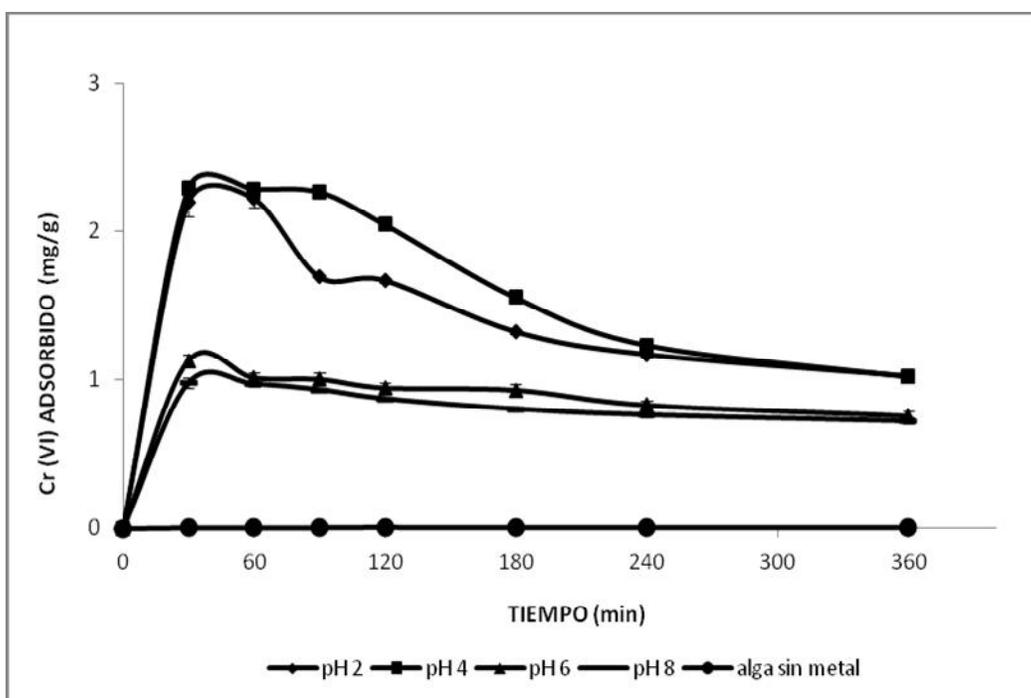


Figura 6.9.- Resultados de *Gracilaria vermiculophylla* para la concentración de 5 mg/L de Cr(VI), utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tabla 6.13.- Porcentajes de remoción para la concentración de 5 mg/L de Cr(VI) por *Gracilaria vermiculophylla*, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Tiempo (min)	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	48.59	51.33	24.10	20.73
60	49.15	51.18	21.64	20.59
90	37.52	50.76	21.42	19.77
120	36.96	45.89	20.18	18.49
180	29.36	34.85	19.84	17.03
240	25.98	27.69	17.71	16.20
360	22.76	22.92	16.15	15.32

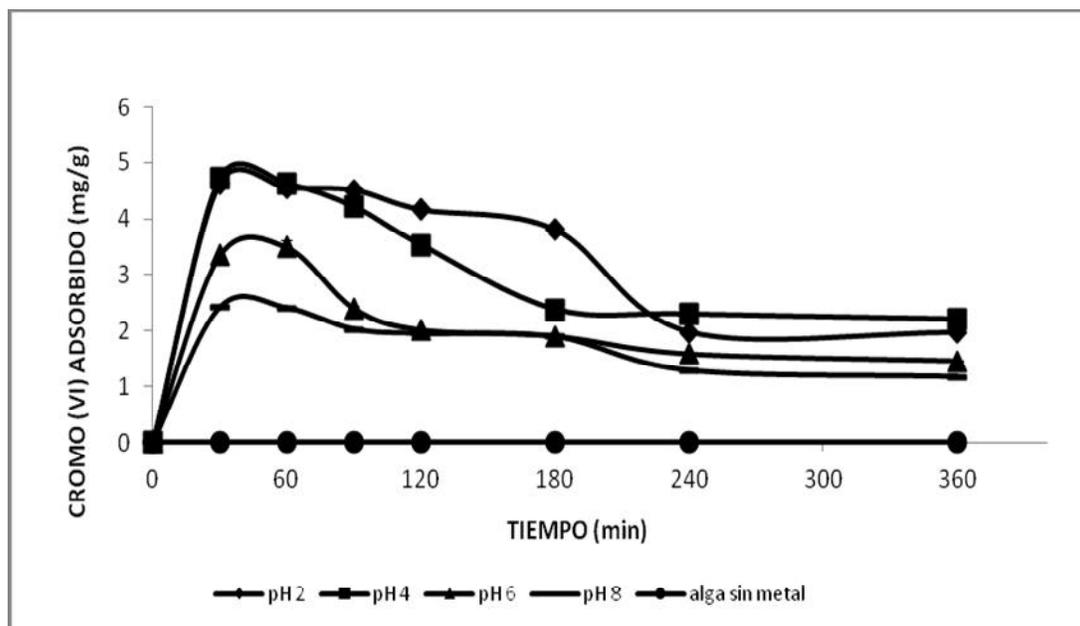


Figura 6.10.- Resultados de *Gracilaria vermiculophylla* para la concentración de 10 mg/L de Cr(VI), utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

Es evidente que estos resultados estuvieron influenciados por el comportamiento de los grupos funcionales presentes en la pared celular del alga. Matheickal y Yu, (1996) y Guibal et al. (1994) han establecido que el pH es una de las variables más importantes en los procesos de remoción de metales pesados ya que afecta aspectos importantes como: la solubilidad, debido a que el estado de oxidación del metal sufre un cambio al variar el pH y la carga total del biosorbente, debido a que los iones hidronio pueden ser adsorbidos o liberados.

Tabla 6.14.- Porcentajes de remoción para la concentración de 10 mg/L de Cr(VI) por *Gracilaria vermiculophylla*, utilizando 0.1 g de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos.

	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
0	0	0	0	0
30	56.85	57.45	38.48	26.56
60	55.79	56.20	40.09	26.41
90	55.28	51.22	27.59	22.25
120	51.02	42.97	23.18	21.36
180	46.65	29.03	21.82	20.75
240	24.27	27.99	18.13	14.04
360	24.13	26.88	16.66	12.79

6.3.3. Efecto de la concentración inicial

Los datos obtenidos para *G. vermiculophylla* se analizaron con el software Prisma y se observó que, al igual que para *C. sertularioides*, presentaron diferencias significativas. En los primeros 30 minutos se registraron los valores de adsorción más altos con 4.635 mg/g, a la concentración de 10 mg/L. Por otro lado, a la concentración de 0.5 mg/L se registró el valor más alto con 82 %, aunque en

general los valores del porcentaje de remoción fueron más bajos que para *C. sertularioides*. Praksham et al (1999) y Basha et al (2008) sugieren que el incremento en la concentración del metal provoca que exista una mayor interacción entre los iones de Cr(VI) y los sitios activos en la superficie del biosorbente provocando con esto una mayor remoción del metal.

6.3.4. Isotherma de adsorción

La determinación de los parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Tempkin permite evaluar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción del metal. En la tabla 6.15 se muestran los resultados obtenidos para los valores de los parámetros de los 3 modelos isotérmicos a las temperaturas de 10, 25 y 40 °C, respectivamente.

Al igual que para *C. sertularioides* los valores obtenidos para los parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Tempkin a 10, 25 y 40°C se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, para el cual se obtuvieron coeficientes de determinación más altos, los cuales estuvieron por encima de 0.9. Para el modelo de Freundlich los valores a 10 °C, de las constantes K_F y n fueron de 0.4528 mg/g y 1.1793 g/L respectivamente. Para los 40 °C, los valores de K_F y n fueron de 1.8302 mg/g y 1.2245; mientras que los valores registrados a 25 °C para K_F y n fueron de 0.3786 mg/g y 1.2097 g/L, siendo los valores más bajos registrados. Wang et al (2008) estima que los valores obtenidos de n indican una buena eficiencia de remoción de Cr(VI) y la existencia de una superficie heterogénea sobre el alga. Por otro lado, Aydin y Aksoy et al (2009) estimaron que el incremento en las constantes de esta isoterma con la temperatura indica la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción. Herrejon et al. (2008) obtuvieron resultados similares y sugieren que la

adsorción del metal se realiza principalmente por medio de atracciones electrostáticas sobre una superficie heterogénea. Por otro lado, para el modelo de Tempkin, los coeficientes de determinación estuvieron entre 0.78 y 0.8, siendo más altos que para el modelo de Langmuir; los valores de A_T fueron aumentado con el aumento de la temperatura de 9.19 a 24.82 L/g, mientras que los valores registrados de b_T oscilaron entre 0.42 y 0.85 kJ/mol. Oladoja et al (2008) y King et al (2007) sugieren que el aumento de la constante A_T indica que el proceso de adsorción se favorece con el aumento de la temperatura y que los valores de b_T estuvieron en el rango de una adsorción física. Para el modelo de Langmuir, los coeficientes de determinación fueron muy bajos registrándose valores por debajo de 0.7. Los valores de las constantes Q_{max} y K_{eq} fueron aumentando con el aumento de la temperatura lo que indica un proceso endotérmico como se mencionó anteriormente.

Tabla 6.15. Coeficientes de determinación R^2 de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Tempkin para la biosorción de Cr(VI) por *Gracilaria vermiculophylla*, utilizando 0.1 gramo de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos, pH de 2.

	Langmuir			Freundlich			Tempkin		
	K_a (L/g)	Q_{max} (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)	n (g/L)	R^2	b_T (kJ/mol)	A_T (L/g)	R^2
10°C	0.10	5.51	0.64	0.45	1.17	0.99	0.42	9.19	0.80
25°C	0.10	4.61	0.32	0.37	1.21	0.96	0.37	8.61	0.78
40°C	0.26	10.36	0.45	1.83	1.22	0.98	0.85	24.82	0.80

6.3.5 Comportamiento Termodinámico

Los datos obtenidos en la adsorción de Cr(VI) para *G. vermiculophylla* muestran que los valores de ΔG° para todas las concentraciones fueron decreciendo con el aumento de la temperatura (tabla 6.16). Para la ΔH° se registró un valor positivo de 27.4 ± 11.6 KJ/mol y para la ΔS° el valor obtenido fue de 0.075 ± 0.03 KJ/mol $^\circ$ K. Estos resultados fueron similares a los obtenidos para *C. sertularioides*.

Según Aksu (2002), el hecho de que los valores de ΔG° disminuyeran con el incremento de la temperatura indica que el proceso de adsorción es más favorable a altas temperaturas y que esto puede deberse a que la movilidad de las moléculas de adsorbato en la solución se incrementa con el aumento de la temperatura y que la afinidad del adsorbato sobre el adsorbente es mayor a altas temperaturas. Khambhaty et al. (2009) estiman que los valores positivos de ΔH° implican que el fenómeno de adsorción es endotérmico y que si el proceso es endotérmico se debe a que las especies de adsorbato tienen que desplazar más de una molécula de agua para su adsorción. De acuerdo a Singh y Ali (2012) los valores positivos de ΔS° indica que la aleatoriedad en la interfase solido-liquido se incrementa durante el proceso de biosorción de Cr(VI).

Tabla 6.16.- Parámetros termodinámicos de la biosorción de Cr(VI) en la macroalga *Gracilaria vermiculophylla* a diferentes temperaturas.

T(°K)	K_L	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
283	0.1013	5.98 ± 0.8		
293	0.1008	4.84 ± 0.5	27.4 ± 11.6	0.075 ± 0.03
313	0.2618	3.70 ± 1.3		

7. CONCLUSIONES

1. El examen cinético de los datos de biosorción obtenidos muestran que la adsorción de Cr(VI) sobre *C. sertularioides* y *G. vermiculophylla* se explica mejor con el modelo cinético de pseudo-segundo orden.
2. La biosorción de Cr (VI) por *C. sertularioides* y *G. vermiculophylla* registró los valores más altos de remoción a pH de 2 y 4, reduciendo su eficiencia de remoción conforme fue aumentando el pH.
3. La macro alga *C. sertularioides* tuvo mayor capacidad de remoción que *G. vermiculophylla*, debido a que para su proceso, se registraron valores más altos de adsorción en todas las concentraciones y pH.
4. La fuerte dependencia del pH en la biosorción de Cr(VI) observada en este estudio, puede ser atribuida a una pronunciada atracción electrostática entre los biosorbentes y los iones metálicos a bajo pH.
5. Los datos de equilibrio evaluados a partir de los modelos de Langmuir, Freundlich y Tempkin fueron mejor descritos por el modelo de la isoterma de Freundlich en el rango de concentraciones estudiadas. Las constantes de adsorción de Freundlich sugieren que el proceso de adsorción fue endotérmico y favorable a altas temperaturas.
6. El aumento en el porcentaje de remoción en ambas macro algas con el aumento de la temperatura, indica que el proceso de adsorción fue endotérmico y que dicho proceso se favorece a altas temperaturas.
7. Mediante el análisis de las variables termodinámicas ΔG° , ΔH° y ΔS° , se observó que el proceso de adsorción fue endotérmico, no espontáneo y favorable a altas temperaturas, corroborando los resultados obtenidos en los

modelos de equilibrio. Adicionalmente, la adsorción se realizó a través de un proceso de adsorción físico pero también puede haber existido un cierto grado de adsorción química.

8. De acuerdo a los resultados obtenidos, a la alta disponibilidad, facilidad de muestreo y alta eficiencia para la remoción de Cr(VI), se concluye que las macro algas *C. sertularioides* y *G. vermiculophylla* pueden ser usadas como un material biosorbente eficiente para el tratamiento de Cr(VI).

8. REFERENCIAS

Abbott, I. A., 1983. Some species of *Gracilaria* (Rhodophyta) from California. *Taxon*. Vol 32, No. 4, pp. 561-564.

Abbott, I. A., Hollenberg, G. J., 1976. Marine algae of California. Stanford, California: Stanford University pp. 827

Acosta, I., M. Zárate, M., Cárdenas J., Gutiérrez, C. 2007. Bioadsorción de cadmio (II) en solución acuosa por biomásas fúngicas, *Información Tecnológica*, Vol. 18. Año 1. pp. 9-14

Ahalya, N, Kanamadi, R. D., Ramachandra, T. V. 2005. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronical Journal of Biotechnology*. Vol. 8, No 3.

Aksu, Z., Akpınar, D., 2001. Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge, *Biochemistry. Engineering. Journal*. Vol. 7 183–193.

Aksakal, O., Uçun, H. 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *Journal Hazardous Materials*, Vol. 181, pp. 666-672.

Aksu, Z. 2002. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*. No 38, pp 89–99.

Al-Mohanna, Y. S., Subrahmanyam, M. V. 2001. Flux of heavy metal accumulation in various organs of the intertidal marine blue crab, *Portunus pelagicus* (L.) from the Kuwait coast after the Gulf War. *Environment International* Vol. 27, pp. 321–326.

Aydin, Y. A., Aksoy, N. D. 2009. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 151, pp. 188-194.

Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., Adrian, D. D. 1999. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. Vol. 33. No. 11. pp. 2469-2479.

Babarinde, A. N., Babalola, O. J., Adegoke, J., Maraizu, U., Ogunbanwo, T., Ogunjinrin, F. 2012. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the biosorption of Ni(II), Cr(III) and Co(II) from aqueous solutions using banana (*Musa acuminata*) leaf. *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 7, No. 9, pp. 1376-1385.

Barros, L. M. Duarte, M. M. L. Macedo, G. R.; *Remoção de metais pesados presentes nas águas de produção de campos de petróleo*. 2001. Tesis de Magister, Dpto Eng. Química, UFRN, Natal, Brasil.

Basha, S., Murthy, Z. P., Jha, B., 2008. Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 137, pp. 480-488.

Berner, T., Gibbons, C., Cooper, G., Li, J., Walker, T., Klotzbach, J. 2010. Toxicological Review of Hexavalent Chromium. (CAS No. 18540-29-9). In support of

Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS).
Environment of Protection Agency. USA. www.epa.gov/iris

Bishnoi, R. N., Kumar, R., Kumar, S., Rani, S. 2007. Biosorption of Cr(III) from aqueous solution using algal biomass *spirogyra spp.* Journal of Hazardous Materials. Vol. 145, pp. 142-147.

Bloomfield, C. Pruden, G. 1980. The behavior of chromium(VI) in the soil under aerobic and anaerobic conditions. Environment Pollution. (Series A), vol. 23, pp 103-114.

Campanella, L., 1996. Problems of speciation of elements in natural waters: the case of chromium and selenium. In: Caroli, S. (Ed.), Element Speciation in Bioinorganic Chemistry. Wiley Interscience, New York, pp. 419-444.

Centinkaya, D. G., Öztürk, A., Aksu, Z., Kutsal, T. 1999. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. Process Biochemistry. Vol. 34, pp. 885-892.

Cohen, Y., Kimbrough D. E., Winer, A. M., Creelman, L., Mabuni, C., 1999. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Vol. 29. pp 11–46.

Davis, F. T., Puryear, J. D., Newton, R. J., Egilla, J. N., Grossi., J. A. 2002. Mycorrhizal fungi increase chromium uptake by sunflower plants: influence on tissue mineral concentration, growth, and gas exchange. Journal Plant Nutrition. Vol. 25. pp.2389–2407.

Davis, A. T., Volesky, B., Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal. *Water Research*. Vol. 37, pp. 4311–4330.

Dawson, E. Y., 1949. Resultados preliminares de un reconocimiento de las algas marinas de la costa del pacifico de México. *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural* Vol. 9. pp. 215-255.

Dawson, E. Y., 1954. Marine red algae of Pacific Mexico. Part 2. Cryptonemiales (Cont.). *Allan Hancock Pacific Expeditions* Vol.17. Año 2. pp. 241-397.

Dawson, E. Y., 1961. Marine red algae of Pacific Mexico. Part. 4. Gigartinales. *Pacific Naturalist*. Vol. 2. pp 191-343.

Dawson, E. Y., 1962a. Marine red algae of Pacific Mexico. Part. 7. Ceramiales: Ceramiaceae, Delesseriaceae. *Allan Hancock Pacific Expeditions*. Vol. 26. Año 1. pp. 1-207.

Dawson, E. Y., 1962b. Benthic marine exploration of Bahía de San Quintín Baja California 1960-61. Marine and marsh vegetation. *Pacific Naturalist*. Vol. 3. pp. 275-280.

Dawson, E. Y. 1963. Marine red algae of Pacific Mexico VIII. Ceramiales, Dasyaceae, Rhodomelaceae. *Nova Hedwigia*. Vol. 5. pp. 437-476.

Deutsch, W. J., Krupka, K. M., Heald, S. M., Cantrell, K. J., Arey, B. W., Brown C. F. Kukkadapu, R. K., Lindberg M., Schaef, H. T., 2005. Advances in Geochemical testing of key contaminants in residual Hanford tank waste. U.S. Department of Energy. Pacific Northwest National Laboratory. Richland, Washington 99352.

Diniz, V. y Volesky, B. 2005. Desorption of Lanthanum, europium and ytterbium from *Sargassum*. *Separation and Purification Technology*. Vol. 50, pp. 71-76.

Dönmez, C. G., Aksu, Z., Özturk, A., Kutsal, T. 1999. a comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry*. Vol. 34, pp 885-892.

Ertugay, N., Bayhan, Y. K., 2008. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by biomass of *Agaricus bisporus*. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 154, pp. 432-439.

El-Sikaily, A., Nemr, A. E., Khaled, A., Abdelwehab, O., 2007. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *U. lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 148, pp. 216-228.

Fourest, E., Canal, C., Roux, J. C., 1992. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Muchor miehei*, and *Pencillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. *FEMS Microbiology Reviews*, Vol. 14, pp. 325–332.

Fourest, E., Volesky, B. 1996. Alginate Properties and Heavy Metal biosorption by Marine Algae. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 67.

Freundlich, H. M. F., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Vol. 57. pp 385-470.

Garnham, G. W., Codd, G. A., Gadd, G. M. 1992. Kinetic of uptake and intracellular and intracellular location of cobalt, manganese and zinc in the estuarine green alga *Chlorella salina*. *Applied microbiology Biotechnology*. Vol. 37, pp. 270-276.

Grove, J. H., and Ellis, B. G., 1980. Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol. 44, pp. 238-242..

Guibal, E., Saucedo, I., Roussy, J., Le Cloirec, P., 1994. Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *React. Polym.* Vol. 23, pp.147–156.

Gupta, G., y Keegan, B. 1998. Bioaccumulation and biosorption of lead by poultry litter micro-organisms. Department of Natural Sciences, University of Maryland Eastern Shore, Princess Anne 21853, U.S.A. *Poultry Science*, No. 77, Vol 3, pp, 400–404.

Gupta, V.K. Shrivastava, A. K. Neeraj, J., .2001. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra species*, *Water Resource*. Vol. 35, pp. 4079–4085.

Hamdy, A. 2000. Biosorption of Heavy Metals by Marine Algae. *Current Microbiology*, Vol. 41, pp. 232–238.

Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., Lu, M. Q., 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemistry Engineering Journal*. Vol. 84, pp. 95-105.

Han, R., Zhang, J., Zou, W., Liu, H., 2005. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 125, pp. 266-271.

Han, R. P. Zhang, L. J. Song, C. Zhang M. M., Zhu, H. M. Zhang, L. J. 2010. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper

ion And methylene blue adsorption in batch mode, Carbohydrate. Polymer. Vol. 79 1140–1149.

Hernandez–Tovalin, O. 2010. Estudio comparativo de la biosorción de mercurio en macro algas que forman florecimientos masivos en el sistema lagunar Santa María-La Reforma. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.

Herrejon, F. M., Limon, R. B., Martinez, M. V. 2008. Cinéticas e isothermas de adsorción de Pb (II) en el suelo de Monterrey. Ingenierías, Vol. XI, No 41.

Higuera, C. O., Escalante, H. H., LaVerde, D. 2005. Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción – desorción con algas marinas. Scientia et Technica Año XI, No 29.

Ho, Y. S. 1995. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, Ph.D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, U.K.

Ho, Y. S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Processes Biochemistry. Vol. 34, pp 451-465.

Ho, S. Y., and McKay, G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum moss peat. Water Resource. Vol. 34, No. 3, pp. 735-742

Jin-Fen, P., Rong-Gen, L., y Li. M. 2000. A review of heavy metal adsorption by marine algae. Chinese Journal of Oceanology and Limnology. Vol. 18. Año 3. pp. 260-264.

Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S., Jha, B 2009. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal

biomass of marine *Aspergillus niger*. Chemical Engineering Journal. Vol. 145, pp 489-495.

Khorramabadi, S. G., Soltaní, C. D. 2008. Evaluation of the marine algae *Gracilaria salicornia* y *Sargassum* sp. For the biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions. Journal of Applied Sciences. Vol. 8. Año11. pp. 2163-2167.

King, P., Rakesh, N., Beenalahari, S., Prasanna, K., Prasad, V., (2007). Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini*: Equilibrium and kinetics studies. Journal of Hazardous Materials. Vol. 142, pp. 340-347.

Konhauser, K. O., Lalonde, S.V., Planavsky, N. J., Pecoits, E., Lyons, T. W., Mojzsis, S. J., Rouxel, O. J., Barley, M. E., Rosiere, C., Fralick, P. W., Kump, L. R., Bekker, A. 2011. Aerobical bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the great oxidation event. *Nature*. Vol. 478. pp. 369-373.

Kratochvil D., Pimentel, P., and Volesky, B. 1998. Removal of trivalent and hexavalent chromium by Seaweed biosorbent. Environ. Sci. Technol., Vol. 32, pp.2693-2698.

Kumar, K. S., Ganesan, K., Subba Rao, P. V. 2008. Heavy metal chelation by non-living biomass of three color forms of *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty. Journal Applied Phycology. Vol. 20, pp. 63–66.

Lee M. y Tebo B. 1998. Surface Charge Properties of and Cu(II) Adsorption by Spores of the Marine *Bacillus* sp. strain SG-1. Applied and Environmental Microbiology. Vol. 64. Año 3. pp. 1123-1129.

Lee, D. C., Park, C. J., Yang, J. E., Jeong, H. Y., Rhee, H. I. 2000. Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* Vol. 54, pp. 597-600.

Liu, K. J., Jiang, J., Shi, X., Gabrys, H., Walczak, T., Swartz, M. H. 1995. *Biochemical and Biophysical Research Communications.* Vol. 206, No. 3, pp. 829-934.

Liu, C. C., Wang, M. K., Chiou, C. S., Li, Y. S., Lin, Y. A., Huang, S. S. 2006. Chromium Removal and Sorption Mechanism from Aqueous Solutions by Wine Processing Waste Sludge. *Industrial Engineering Chemistry Resources.* Vol. 45, pp. 8891-8899.

Matheickal, T. J., Yu, Q., 1996. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine alga *Ecklonia radiata*, *Water Sci. Technol.* Vol. 34, pp. 1-7.

Mosavian, M. T., Khazaei, I., Aliabadi, M. 2009. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorption using *Cousinia eryngioides* Boiss and activated carbon. *Iranian Journal of Earth Sciences.* Vol I, pp. 35-43.

Navarro, A. J., Aguilar A. L., López, M. J. 2007. Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas Año 2.* Vol.16. pp. 10-25.

Nirmal, K. J., Oommen, C., Kumar, R. 2009. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solution by Green Marine Macroalgae from Okha Port, Gulf of Kutch, India. *American-Eurasian Journal Agricol. & Environment. Science.* Vol. 6. Año 3. pp. 317-323.

Nityanandi, D., Subbhuraam, 2009. Kinetics and thermodynamics of adsorption of chromium (VI) from aqueous solution using puresorbe. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 170, pp. 876-882.

Norma Oficial mexicana NOM-127-ssa1-1994, "salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*. Fecha de publicación 22 de Noviembre del 2000.

Norma oficial mexicana NMX-001-ecol-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas en agua y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*. Fecha de publicación 06 de Enero de 1997.

Norris, J. N. 2010. Marine algae of the Northern Gulf of California: Chlorophyta and Phaeophyceae. *Smithsonian Contributions to Botany*. Vol 94.

Oladoja, N. A., Aboluwoye, C. O., Oladimeji, Y. B., (2008). Kinetics and isotherm on Methylene Blue Adsorption onto Ground Palm Kernel Coat. *Turkish Journal Engineering Environment Science*. Vol. 32, pp 303-312.

Ozakar , M. and Sengil, I. A. 2005. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*. Vol 40. Año 2, pp 565-572.

Ozaki, T., Kimura, T., Ohnuki, T., Yoshida, Z., Francis, A., 2003. Association mechanisms of Europium(III) and Curium(III) with *Chlorella vulgaris*. *J. Environ. Toxicol. Chem.* 22, 2800–2805.

Ozdemir, G., and Baysal, S. H., 2004. Chromium and aluminum biosorption on *Chryseomonas luteola* TEM05. *Applied Microbiology and Biotechnology* 64, 599–603.

Park, D., Yun, Y. S., Lee, D. S., Lim, S. R., Park, J. M. 2006. Column study on Cr(VI)-reduction using the brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Journal of Hazardous Materials B137*, pp.1377-1384.

Prakasham, R. S., Sheno, J. M., Sheela, R., Saswathi, N., Ramakrishna, S. V., (1999). Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*. *Environmental Pollution*. Vol. 104, pp. 421-427.

Qiu, H. L., Pan, H., Zhang, Q., Zhang, W., and Hang, Q. 2009. Critical Review in Adsorption Kinetics Models. *Journal. Zhejiang, Univ. Sci. A*. Vol. 10, año 5. Pp 716-724.

Romera, E., Gonzalez, F., Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology* Vol. 98, pp. 3344–3353.

Romero, G. J., Peralta, V. J., Rodríguez, E., Ramírez, S. L., Gardea, T. J., (2005). Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechugilla* biomass. *Journal Chemistry Thermodynamics*. Vol. 37, pp.343-347.

Saleh, F. Y., Parkerton, T. F., Lewis, R. V., Huang, J. H., and Dickson, K. L., 1989. Kinetics of chromium transformations in the environment, *Sci. Total Environment*. Vol. 86. pp. 25–41.

Sang, Y., Park, D., Moon, J. P., y Volesky, B. 2001. Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, No. 21, pp. 4353-4358.

Sari, A., Tuzen, M., 2008. Biosorption of chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazards Materials*. Vol. 160, pp. 349-355.

Sari, A., Uluozl, . D., Tuzen, M. 2011. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic aqueous solution by algae (*Maugeotia genuflexa*) biomass. *Chemical Engineering Journal*. No. 167, pp 158-161

Saroj, S. B., Surendra, N. D., Pradip, R., 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochemical Engineering Journal*.

Setchell, W., Gardner N., 1920. The marine Algae of the Pacific Coast of North America. Part. II Chlorophyceae, Univ. Calif. Publ. Bot. Vol. 8. Ao 2. pp. 139- 374.

Setchell, W., Gardner., N., 1924. Expedition of the California Academy of Sciences to the Gulf of California in 1921. The marine algae Proc. Calif. Acad. Sci. (Ser. IV). Vol. 12. Ao 29. pp. 695-949.

Singh, J., Ali, A. 2012. Kinetics, thermodynamics breakthrough studies of biosorption of Cr(VI) using *Arachis hypogea* shell powder. *Research Journal of Chemistry and Environment*. Vol. 16. No. 1.

Shanker, A. K, Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S. 2005. Chromium toxicity in plants. *Environment International* Vol. 31. pp.739–753.

Sharma, P., Foster, B. 1993. Biosorption studies of Cr (III) and Cr (VI) by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilux* L (holly oak). *Bioresources Technology*, No. 28, Vol. 2, pp. 227–232

Sharma, D. C., Foster, C. F., 1994. The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould. *Bioresource Technology*. Vol. 49, pp. 31-40.

Stollenwerk, K. G., and Grove, D. B., 1985. Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer. *J. envir. Qual.* Vol. 14, pp. 150-155.

Thirunavukkarasu, E. Y., Palanivelu, K. 2007. Biosorption of Cr(VI) from plating effluent using marine algal mass. *Indian Journal of Biotechnology*. Vol. 6, pp, 359-364.

Venugopal, V., Mohanty, K., 2011. Biosorptive uptake of Cr(VI) from aqueous solutions by *Parthenium hysterophorus weed*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal*. Vol. XXX, pp. xxx-xxx.

Vergara, R. M., Hernández, C. G., Rodríguez, M. E., Arvizu, H. D., Riosmena, R. R., Murillo, A. J. 2010. Seasonal variation of agar from *Gracilaria vermiculophylla*, effect of álcali tretment time, and stability of its Colagar. *Journal Applied Phycology*. Vol. 22, pp. 753-759.

Vieira, M.G.A., Oisiovici, R.M., Gimenes, M.L., Silva, M.G.C. 2008. Biosorption of chromium (VI) using a *Sargassum sp.* packed-bed column. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 3094–3099.

Volesky, Bohumil, 2004. Chapter 6. Equilibrium (bio-)sorption from “Sorption and Biosorption” book. BV-Sorbex, Inc., Montreal, Canada.

Wan, S. X., Li, Z. Z., Sun, C. 2008. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 153, pp. 1176-1184.

Weber, W. J., Morris, J. C., 1963. *Journal Sanit.. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* Vol. 89, No. 31

Wen, W. X., and Dei, R.C., 1999. Kinetics measurements of metal accumulation *Marine Biology*. Vol. 135, pp. 11-23.

Williams, S. L., 1984. Uptake of sediment ammonium and translocation in a marine green microalga *Caulerpa cupressoides*. *Limnology and Oceanography*. Vol. 29, pp. 374-379.

Yoshida, N., Ikeda, R., Okuno, T. 2005. Identification and characterization of heavy metal-resistant unicellular alga isolated from soil and its potential for phytoremediation. *Bioresource Technology* Vol. 97, pp. 1843–1849.

Zayed, A.M., Terry, N. 2003. Chromium in environment: factors affecting biological remediation. *Plant Soil*. Vol. 249. pp. 135–156.

Zeldowitsch, J., 1934. *Acta Physics Chim. URSS*. Vol. 1 pp 364.

Anexo 1

Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos estudiados para los datos experimentales de la biosorción de Cr (VI) por *Caulerpa sertularioides* para las concentraciones de 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg/L, a pH de 2, 4, 6 y 8, utilizando 0.1 gramo de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos, a 25 °C.

pH	Primer orden		Segundo orden		Tercer orden		Pseudo Segundo orden		Diffusion parabólica		Elovich	
	q_0	K_1	q_0	K_2	q_0	K_3	q_0	k	α	K_d	α	β
0.1 mg/L												
2	0.08	-0.0004	0.004	0.08	0.08	0.11	0.07	-1.19	0.09	-0.0006	-1.004E-18	-366
4	21.20	0.00018	0.04	0.54	0.053	3.32	0.024	-1.29	0.053	-0.002	-5.6E-7	-130
6	29.65	0,001	0.03	0.04	0.034	2.44	0.024	-2.9	0.038	0.0008	-5.39E-8	-225
8	24.52	0.0016	0.02	0.07	0.03	6.7	0.016	-2.35	0.029	-0.0008	-6.13E-8	-266
0.5 mg/L												
2	2.52	0.0006	0.39	0.0017	0.39	0.01	0.32	-0.35	0.43	-0.006	-1.5E-8	-27
4	2.54	0.0006	0.39	0.0016	0.39	0.008	0.32	-0.42	0.43	-0.006	-2.6E-8	-26
6	3.11	0.0006	0.32	0.0019	0.32	0.012	0.26	-0.50	0.35	-0.004	-5.4E-9	-36
8	3.75	0.0004	0.26	0.0018	0.26	0.014	0.22	-0.47	0.28	-0.002	-3.3E-12	-69
1.0 mg/L												
2	1.24	0.001	0.81	0.0016	0.82	0.048	0.55	-0.09	0.88	-0.017	-3.3E-7	-11
4	1.33	0.001	0.75	0.0017	0.76	0.005	0.50	-0.10	0.83	-0.016	-5.8E-7	-11
6	2.12	0.0007	0.47	0.0017	0.47	0.008	0.36	-0.22	0.51	-0.007	-1.3E-8	-24
8	2.48	0.0016	0.40	0.0051	0.42	0.034	0.23	-0.18	0.46	-0.012	-4.5E-6	-15

5.0 mg/L

2	4.0	-0.0014	3.26	0.0005	3.88	0.0003	2.33	-0.02	4.27	-0.10	-1.6E-5	-1.8
4	3.25	-0.0005	3.26	0.0002	3.26	0.0001	2.71	-0.03	3.45	-0.03	-4.8E-10	-5.0
6	1.67	-0.0006	1.68	0.0004	1.68	0.0005	1.36	-0.07	1.81	-0.02	-1.2E-8	-7.4
8	1.27	-0.0015	1.29	0.0016	1.33	0.0033	0.74	-0.05	1.45	-0.03	-7.3E-6	-5.2

10.0 mg/L

2	5.62	-0.0008	5.64	0.0002	5.6	0.0001	4.3	-0.02	6.15	-0.09	-3.4E-7	-1.8
4	3.88	-0.0006	3.90	0.0002	3.9	0.0001	3.2	-0.026	4.13	-0.04	-1.2E-9	-4.0
6	3.76	-0.0008	3.7	0.0003	3.8	0.0001	2.8	-0.025	4.1	-0.06	-4.8E-7	-2.6
8	2.90	-0.0008	2.9	0.0003	2.9	0.0002	2.2	-0.032	3.1	-0.05	-1.4E-7	-3.7

Anexo 2

Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos estudiados para los datos experimentales de la biosorción de Cr(VI) por *Gracilaria vermiculophylla* para las concentraciones de 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg/L, a pH de 2, 4, 6 y 8, utilizando 0.1 gramo de alga, con un tiempo de contacto de 360 minutos, a 25 °C.

pH	Primer orden		Segundo orden		Tercer orden		Pseudo Segundo orden		Diffusion parabolica		Elovich	
	q_0	K_1	q_0	K_2	q_0	K_3	q_0	k	A	K_d	α	β
0.1 mg/L												
2	0.05	-0.001	0.049	0.04	0.04	2.41	0.028	-1.9	0.06	-0.002	-1.6	-100
4	22	0.002	0.05	0.06	0.04	4.0	0.023	-1.5	0.05	-0.002	-1.93E-6	-109
6	27	0.0023	0.04	0.10	0.04	8.66	0.016	-1.7	0.04	0.0014	-1.5E-6	-140
8	29	0.0031	0.04	0.17	0.01	18.8	0.011	-1.9	0.031	-0.0015	-3.9E-6	-126
0.5 mg/L												
2	0.34	-0.002	0.35	0.009	0.38	0.08	0.16	-0.21	0.42	-0.014	-3.13E-5	-12
4	3.42	0.0010	0.29	0.004	0.29	0.03	0.20	-0.29	0.32	-0.007	-3.5E-7	-27
6	4.6	0.0018	0.22	0.010	0.24	0.16	0.11	-0.27	0.24	0.0067	-1.8E-6	-30
8	4.9	0.002	0.21	0.02	0.24	0.23	0.09	-0.29	0.19	-0.007	-4.3E-6	-28
1.0 mg/L												
2	0.33	-0.002	0.35	0.0096	0.41	0.09	0.15	-0.18	0.39	-0.012	-1.3E-5	-15
4	3.04	0.0014	0.33	0.006	0.33	0.04	0.19	-0.18	0.36	-0.008	-1.08E-7	-29
6	3.29	0.003	0.32	0.02	0.37	0.17	0.11	-0.24	0.38	0.015	-6.2E-5	-11
8	4.10	0.002	0.25	0.01	0.26	0.15	0.11	-0.29	0.23	-0.009	-1.4E-5	-19

5.0 mg/L

2	2.2	-0.002	2.4	0.0017	3.01	0.002	0.96	-0.02	2.7	-0.09	-2.2E-4	-1.87
4	0.37	-0.003	3.09	0.002	7.42	0.003	0.95	-0.02	3.09	-0.11	-2.1E-4	-1.74
6	0.89	-0.0011	1.13	0.0012	1.15	0.0028	0.73	-0.06	1.24	0.026	-1.5E-6	-7.07
8	0.99	0.001	1.01	0.0012	1.02	0.0029	0.69	-0.07	0.99	-0.02	-5.7E-7	-8.64

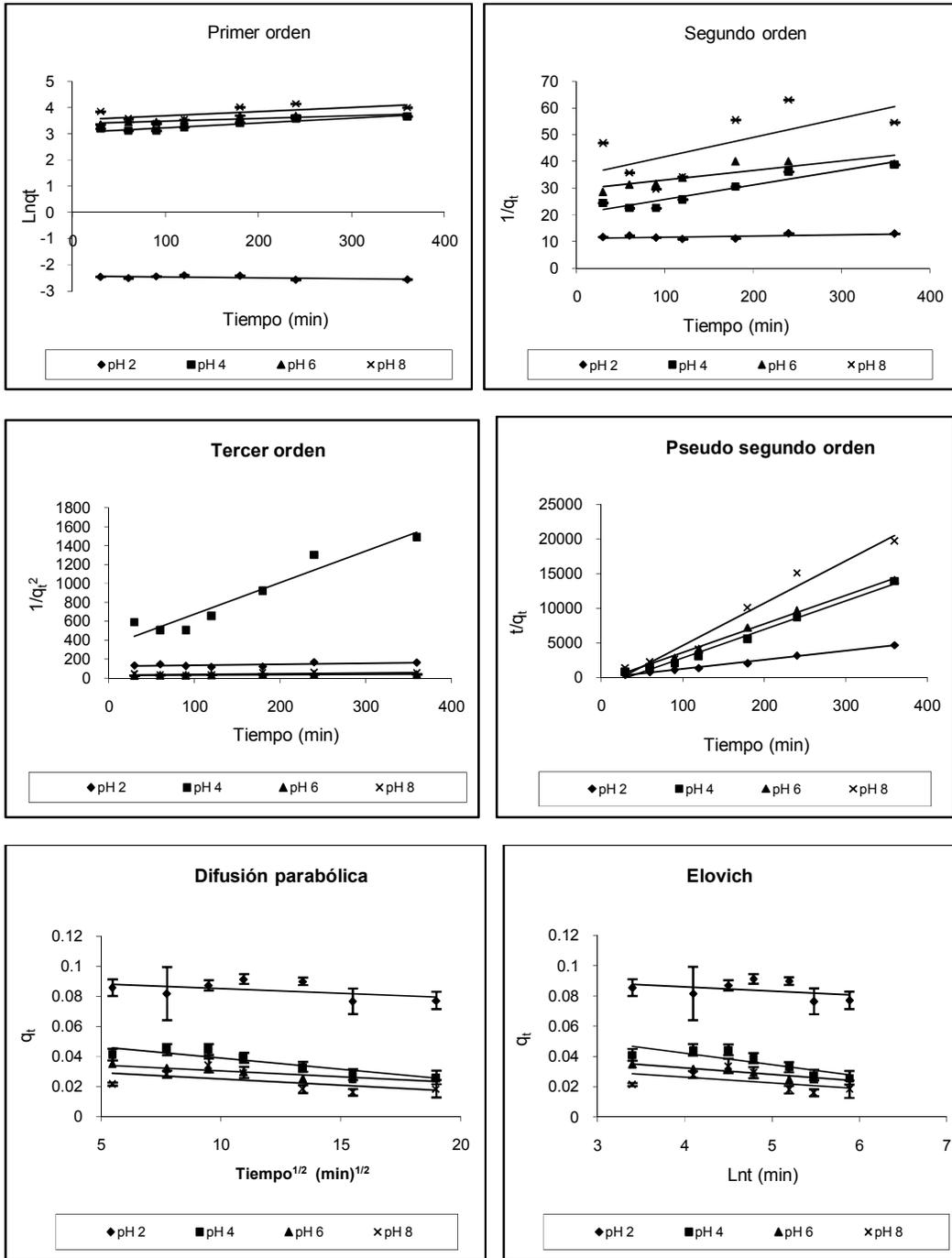
10.0

mg/L

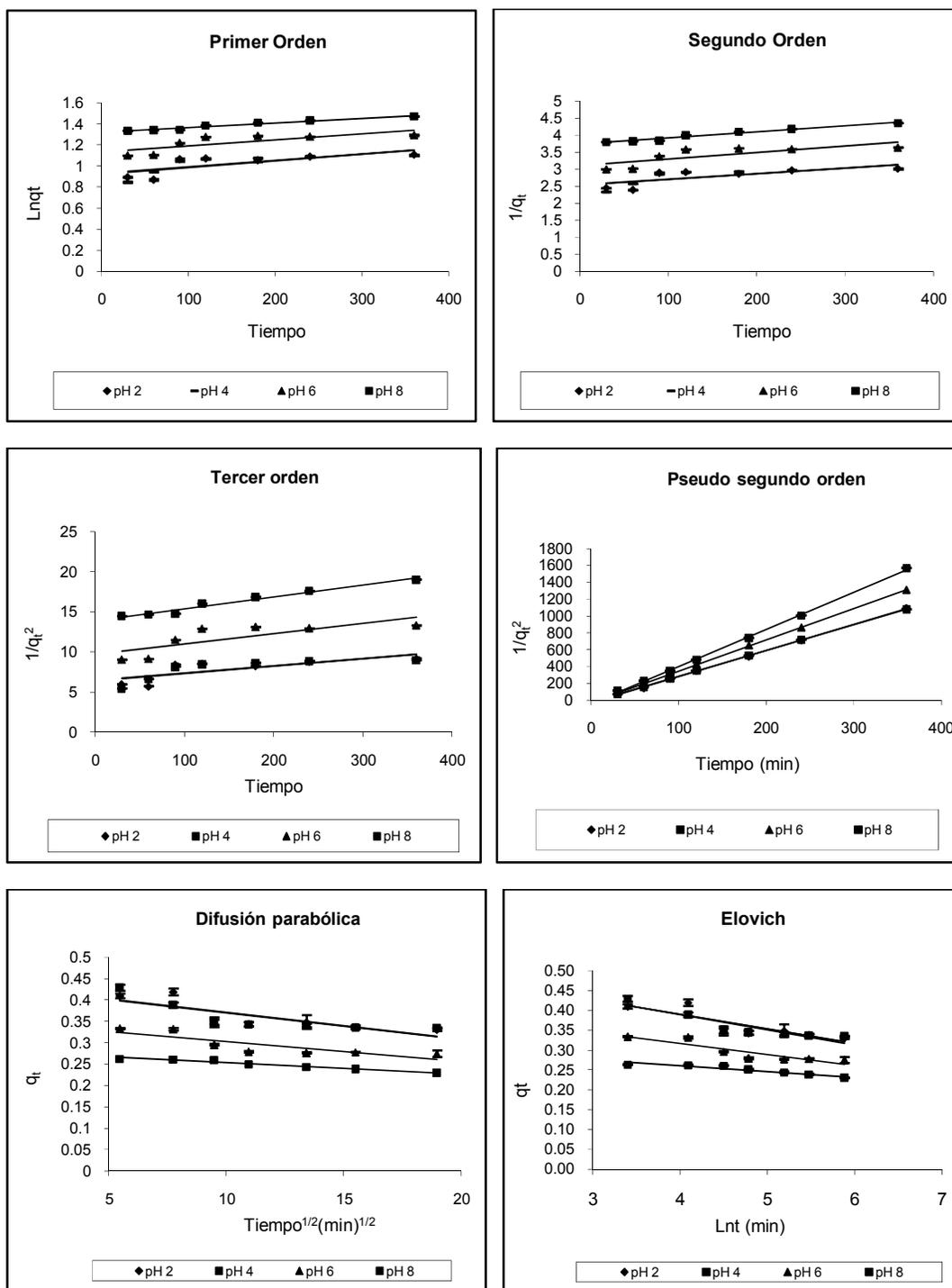
2	5.56	-0.003	6.7	0.0011	-----	0.0007	1.77	-0.03	6.3	-0.23	-4.8E-4	-0.83
4	0.20	0.0025	5.3	0.001	6.41	0.0006	2.00	-0.014	6.06	-0.22	-6.7E-4	-0.80
6	0.31	0.002	3.1	0.0009	3.2	0.0008	1.63	-0.02	3.9	0.13	-3.1E-4	-1.28
8	0.35	0.0024	3.2	0.0014	5.3	0.0018	1.11	-0.019	2.66	-0.09	-7.5E-5	-1.99

Anexo 3.- Figuras para cinética de reacción para *Caulerpa sertularioides*

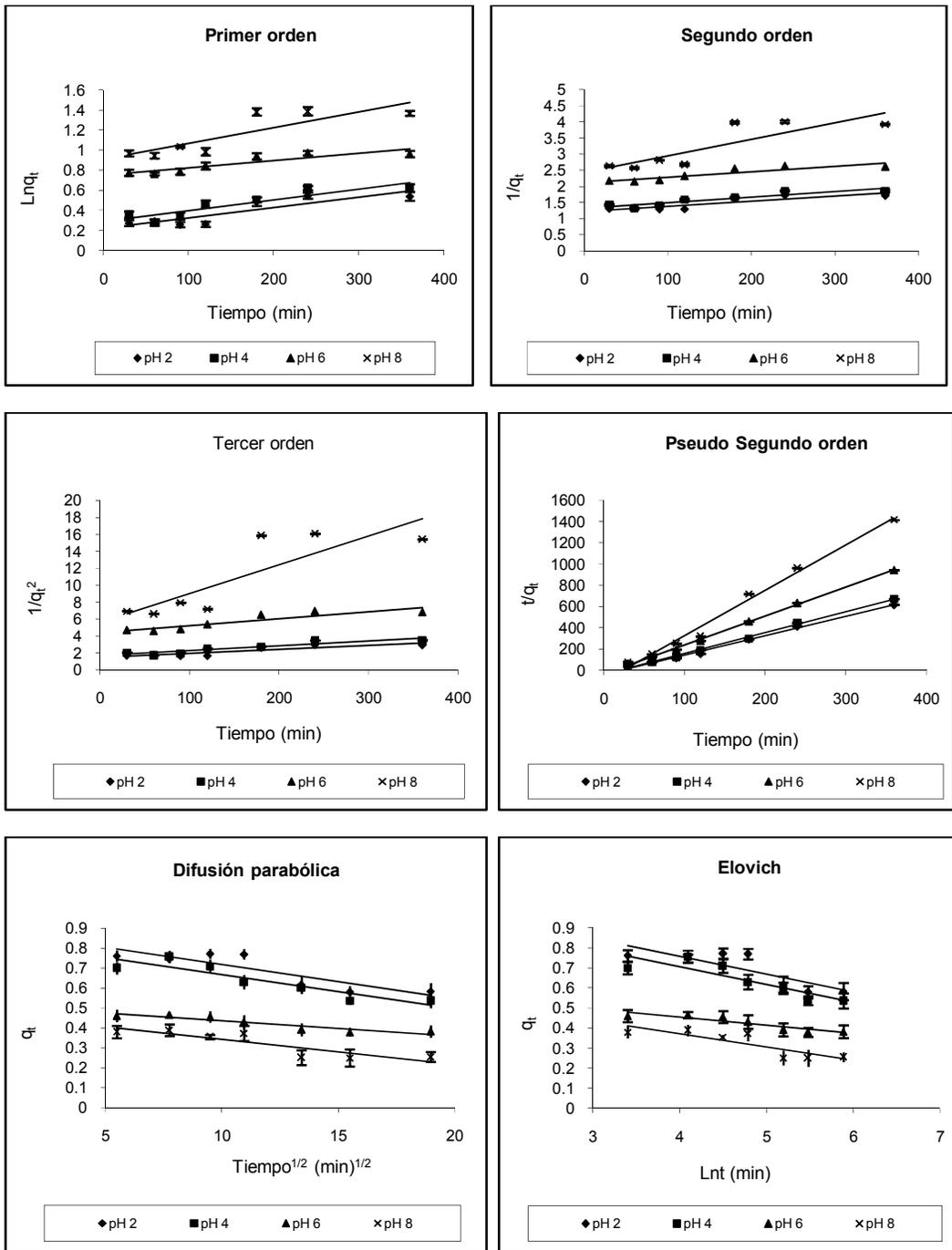
Modelos cinéticos para la concentración de 0.1 mg/L



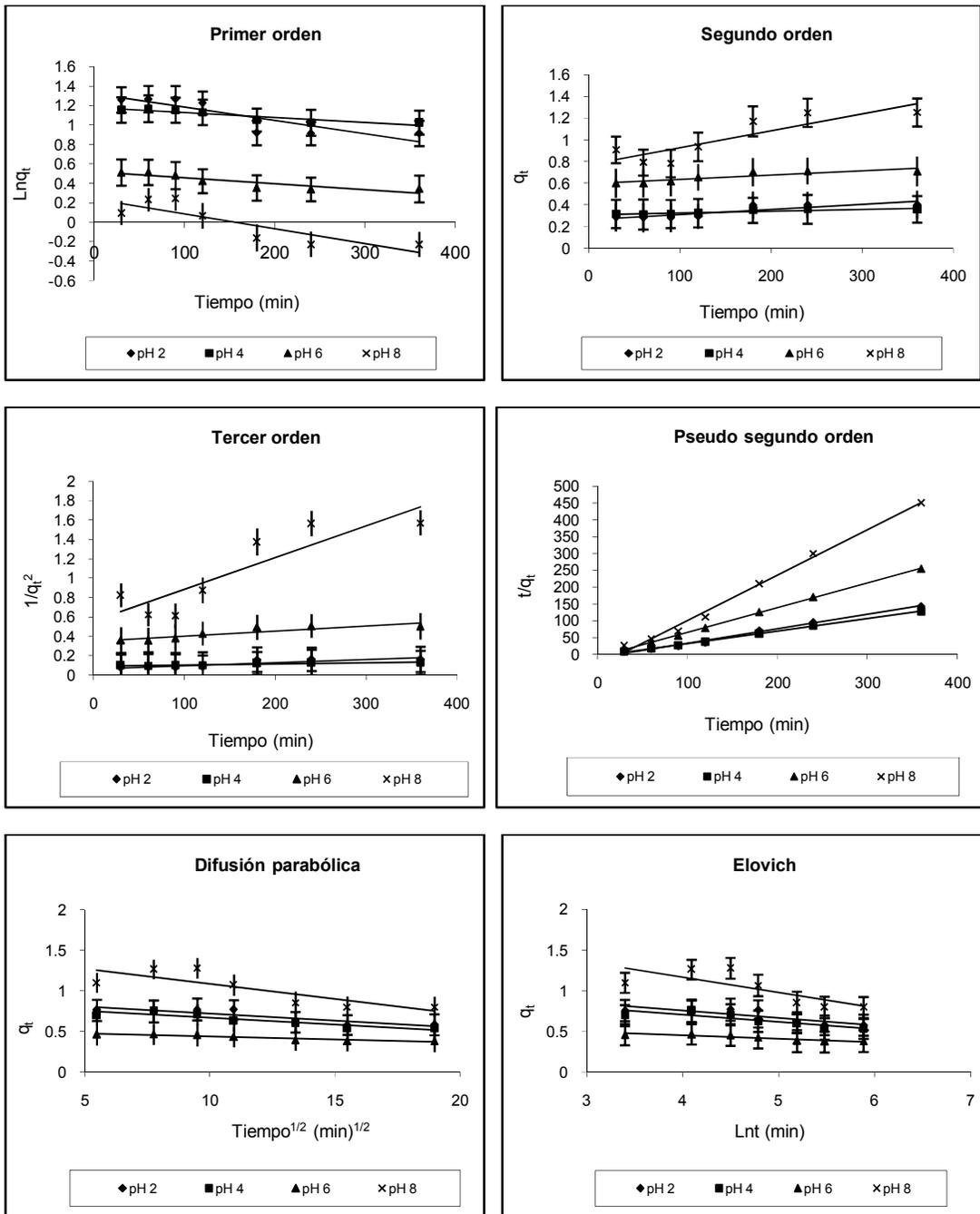
Modelos cinéticos para la concentración de 0.5 mg/L



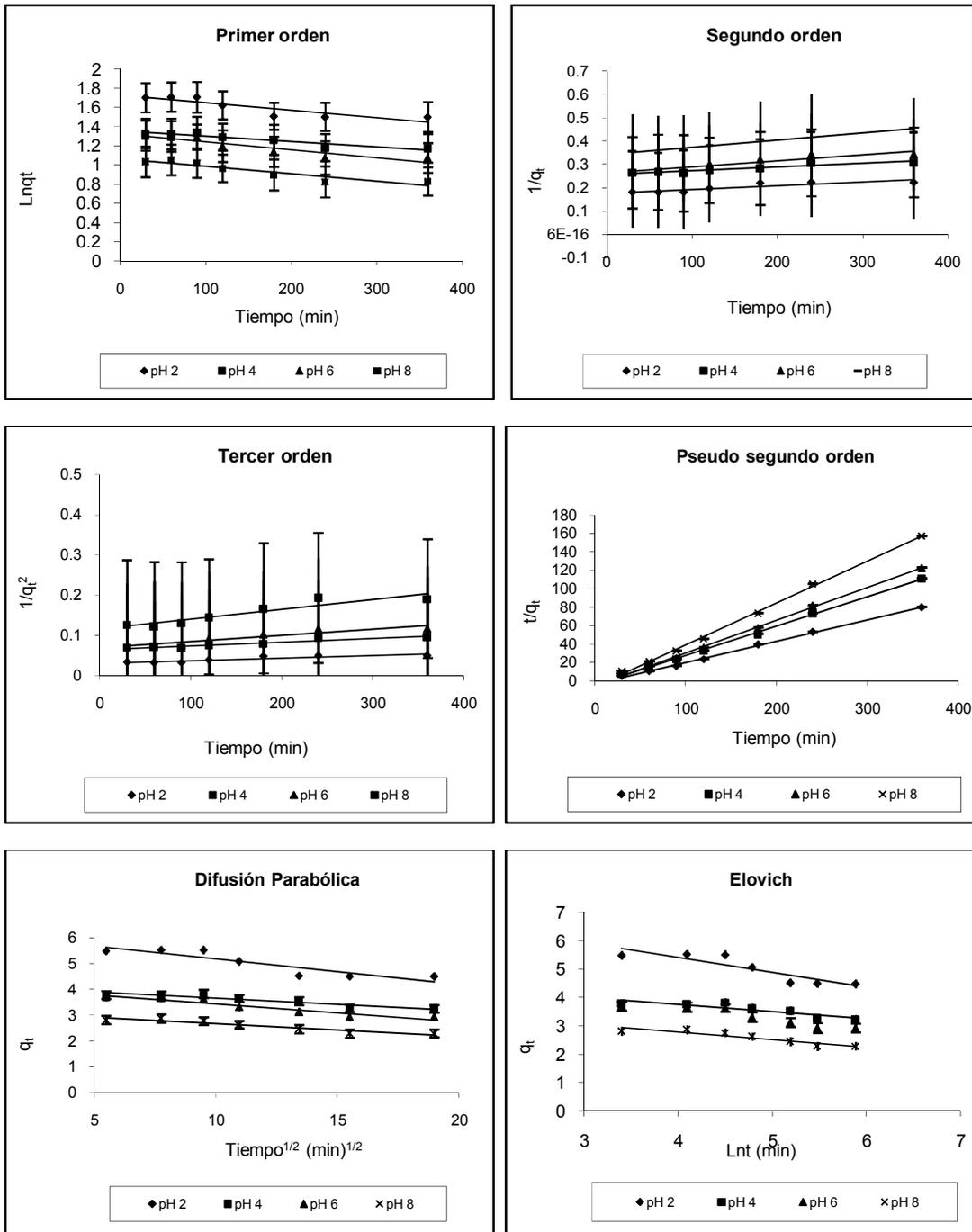
Modelos cinéticos para la concentración de 1 mg/L



Modelos cinéticos para la concentración de 5 mg/L

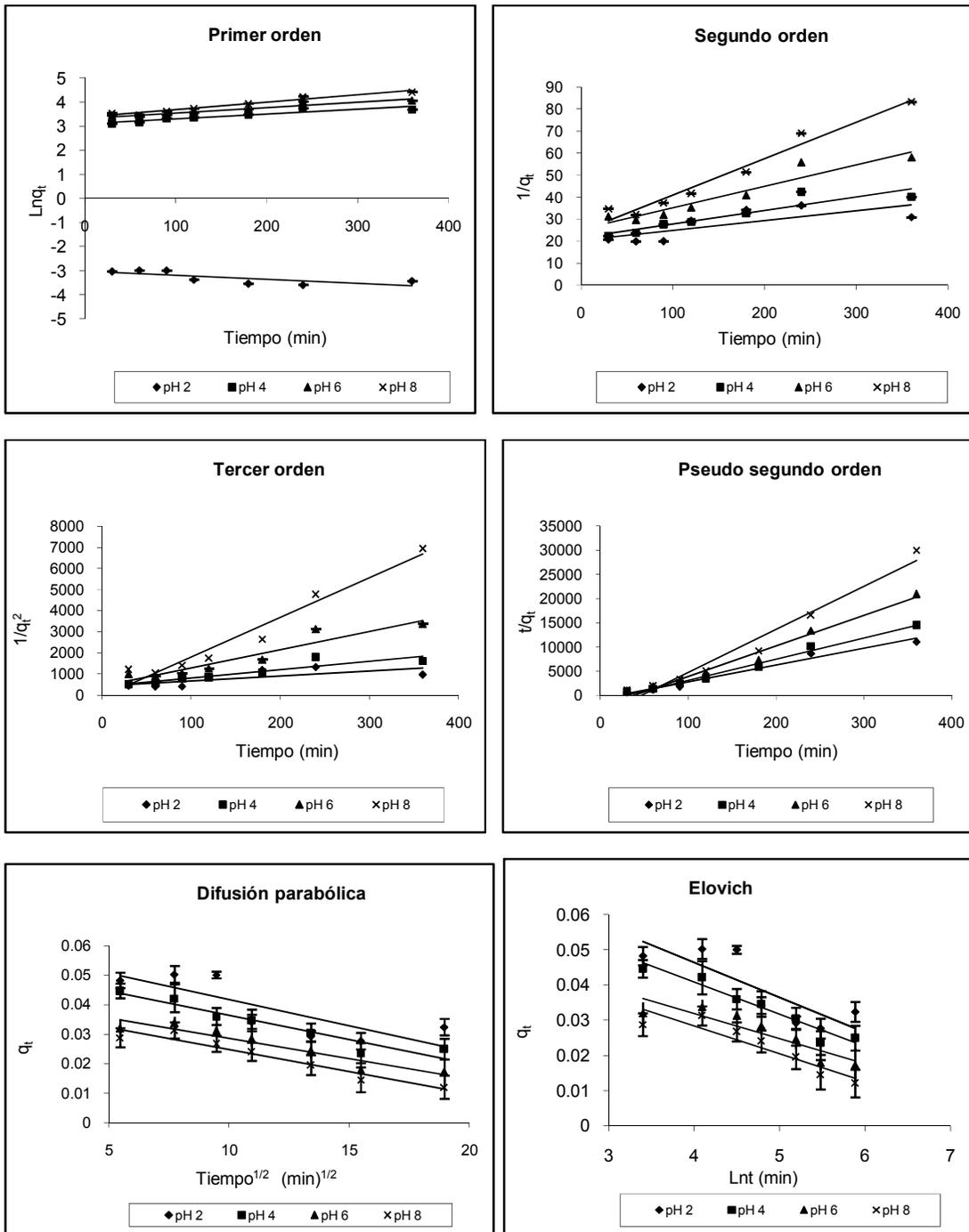


Modelos cinéticos para la concentración de 10 mg/L

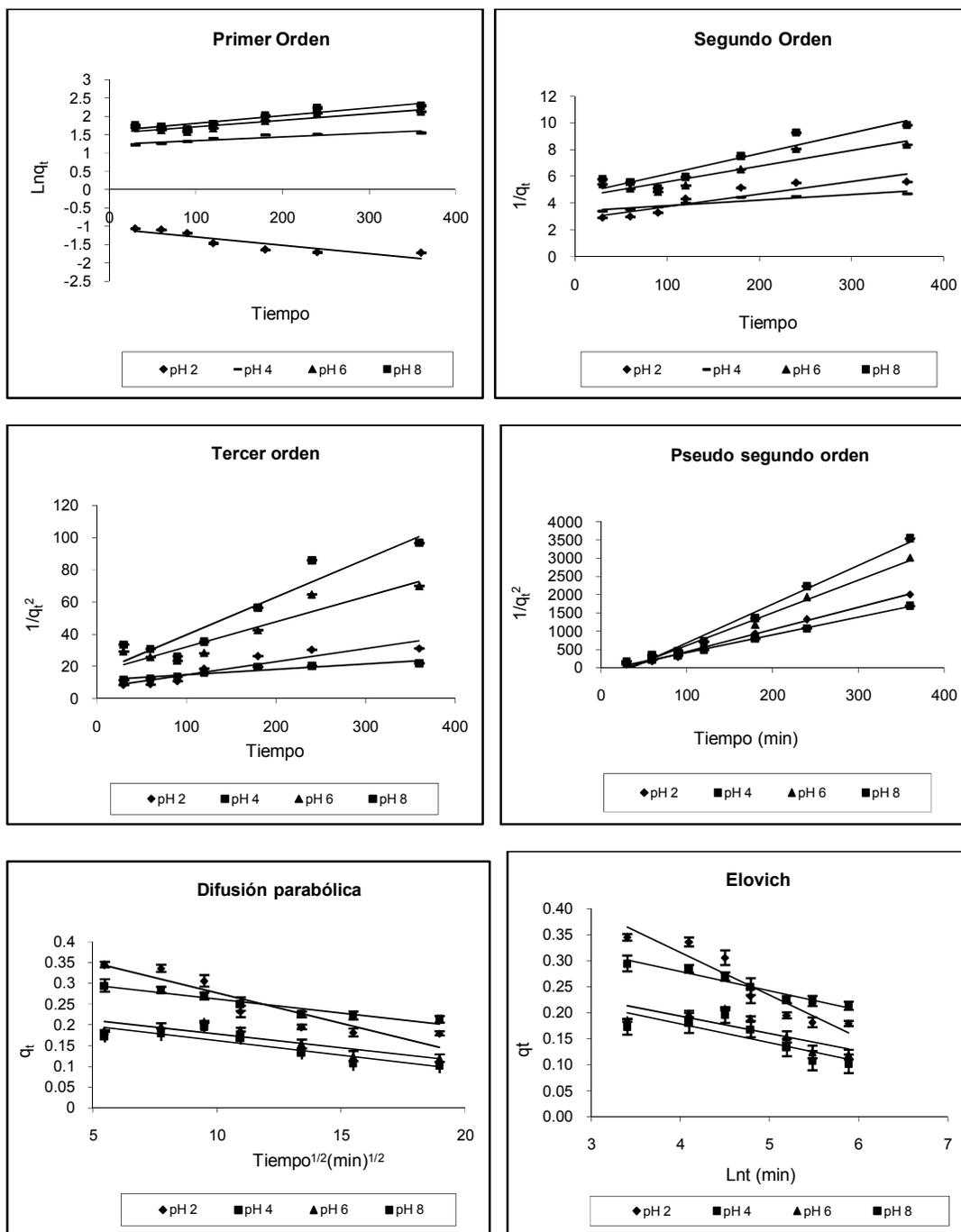


Anexo 4.- Figuras para cinética de reacción para *Gracilaria vermiculophylla*

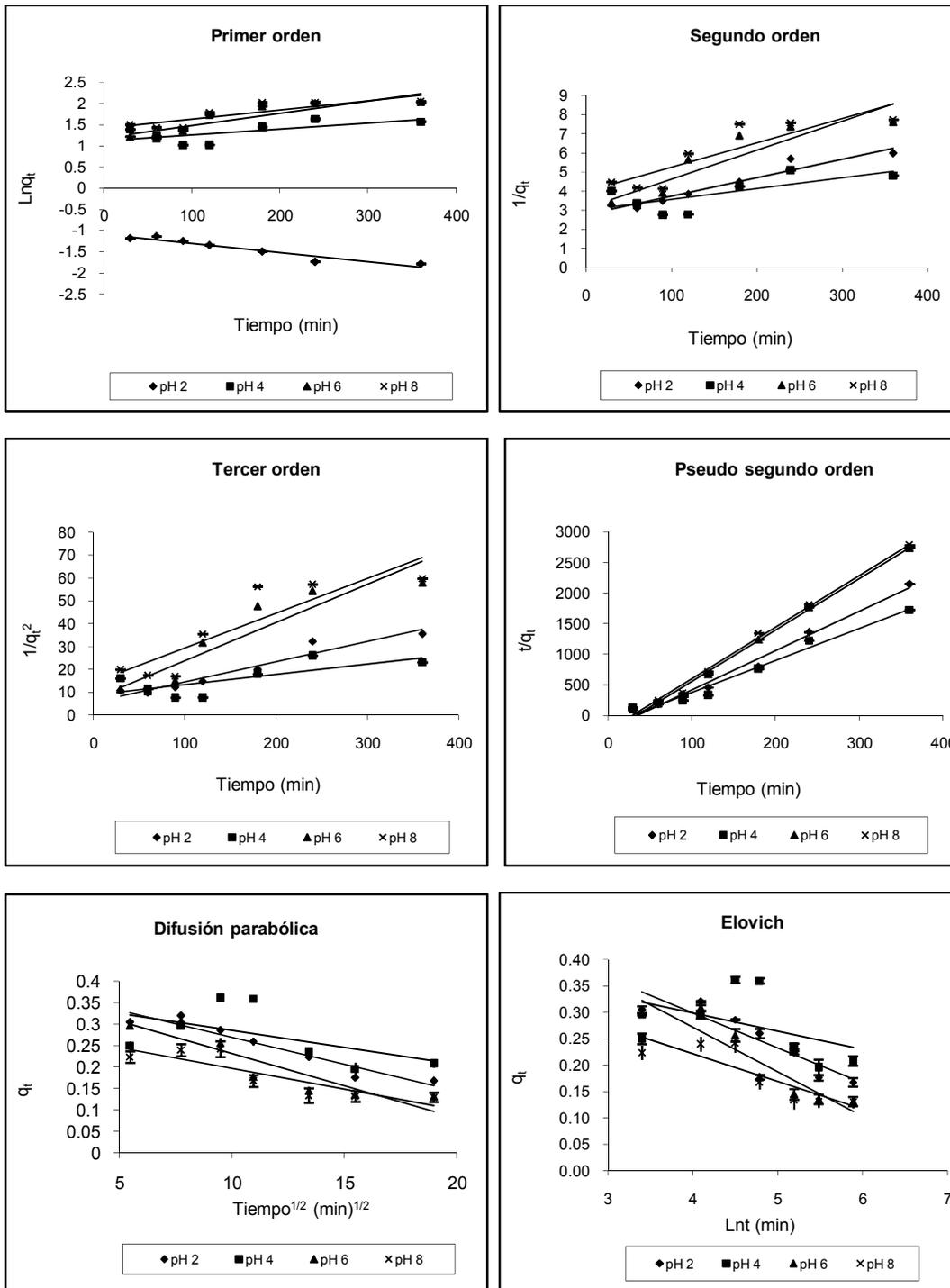
Modelos cinéticos para la concentración de 0.1 mg/L



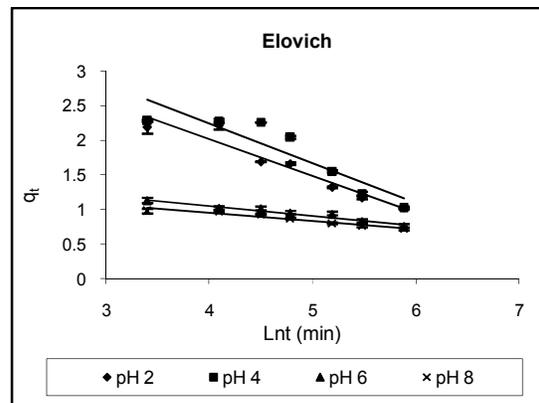
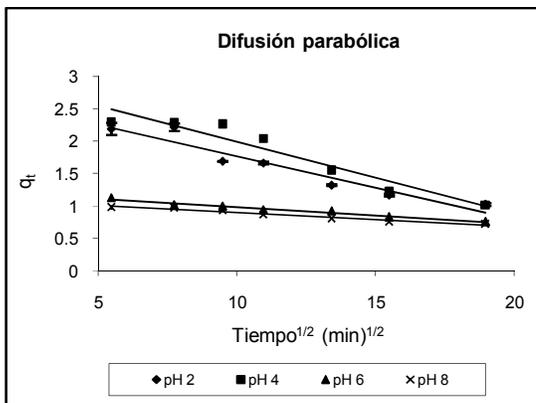
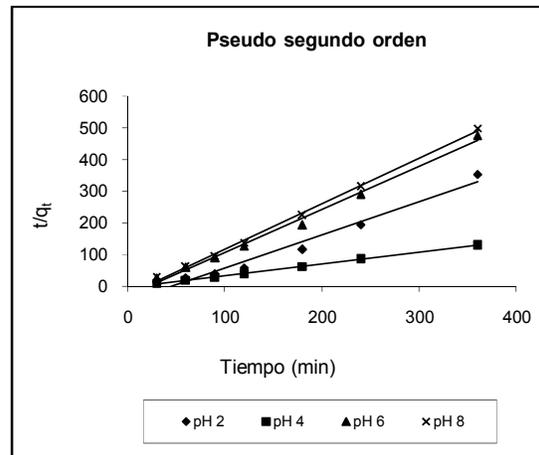
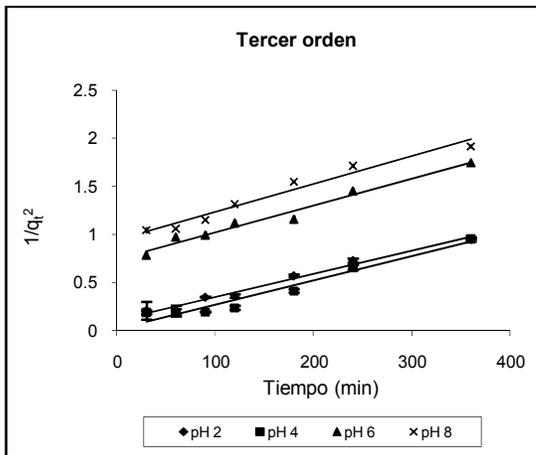
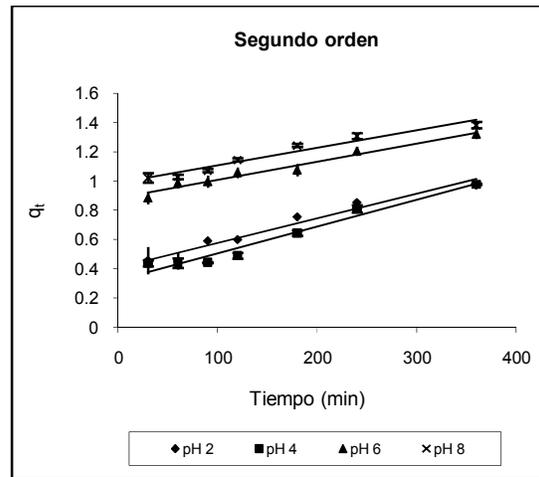
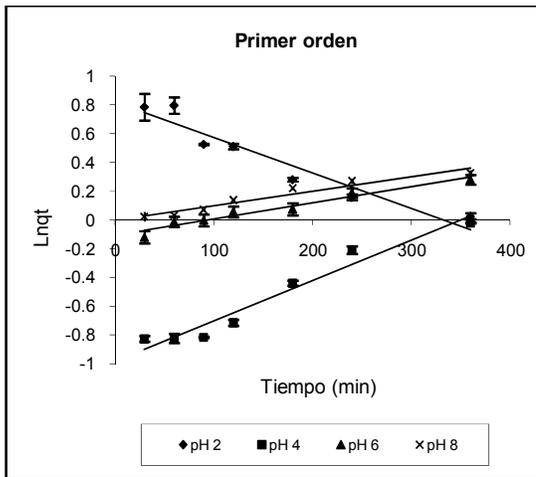
Modelos cinéticos para la concentración de 0.5 mg/L



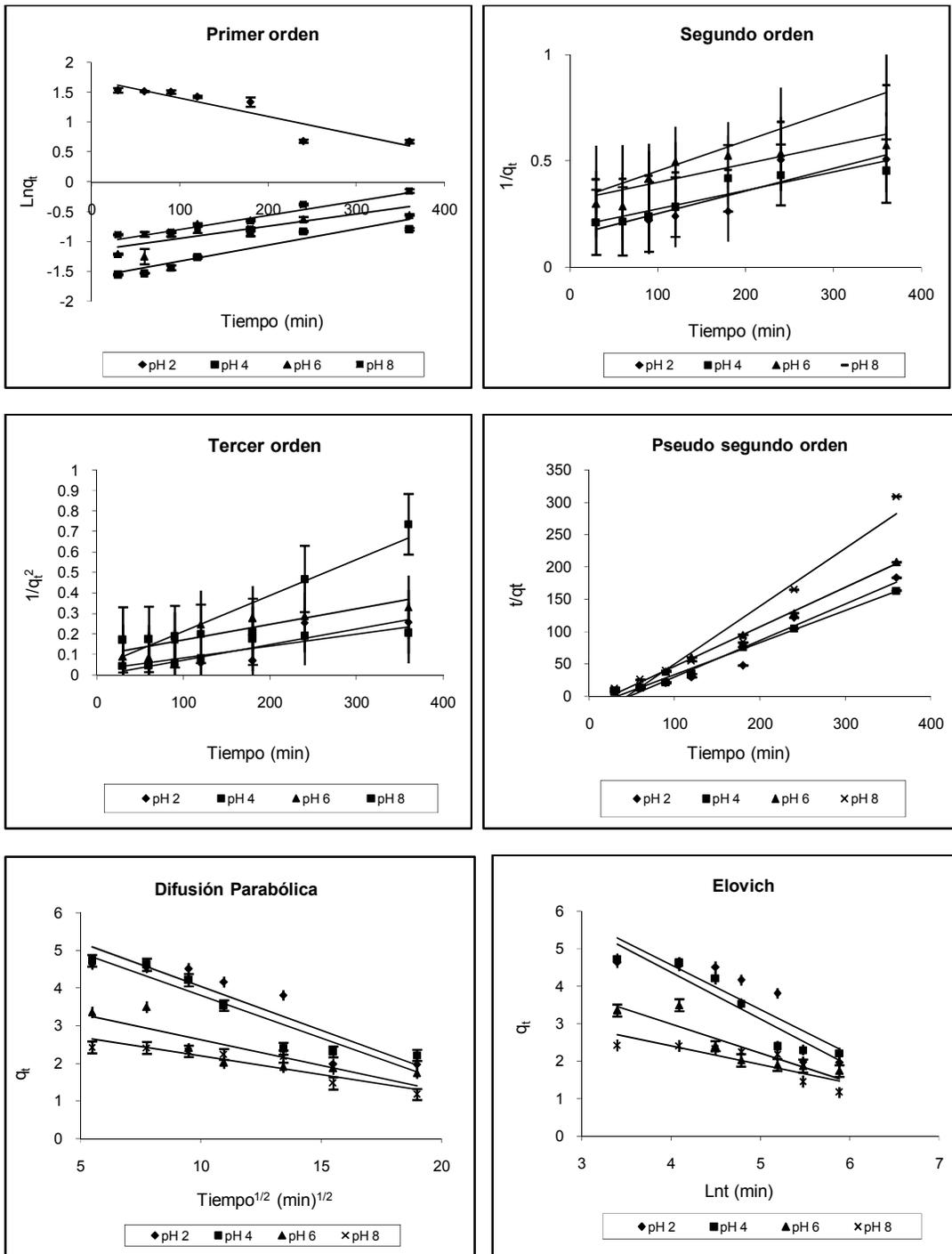
Modelos cinéticos para la concentración de 1 mg/L



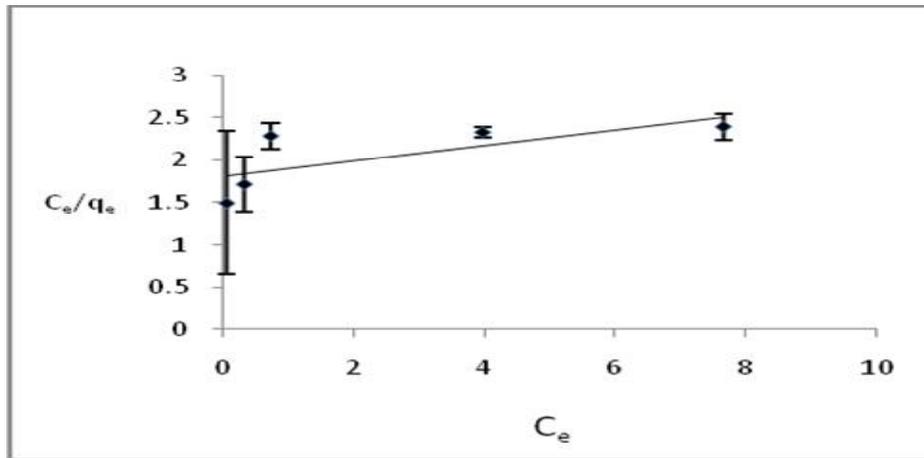
Modelos cinéticos para la concentración de 5 mg/L



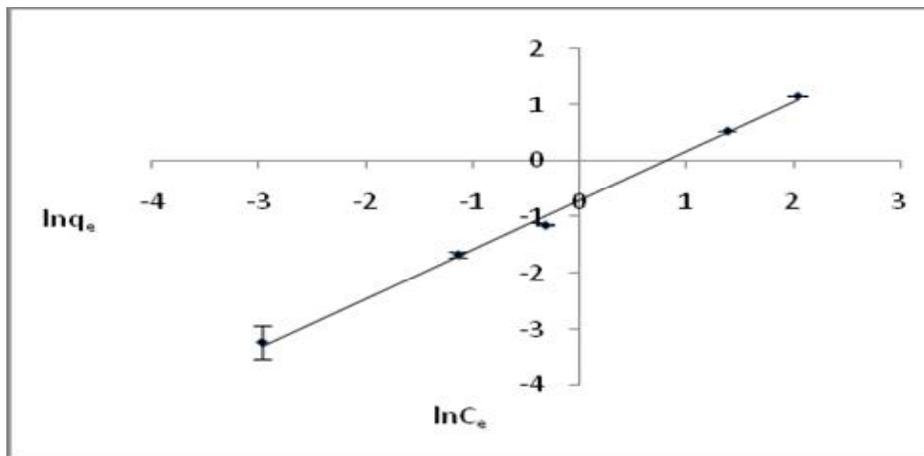
Modelos cinéticos para la concentración de 10 mg/L



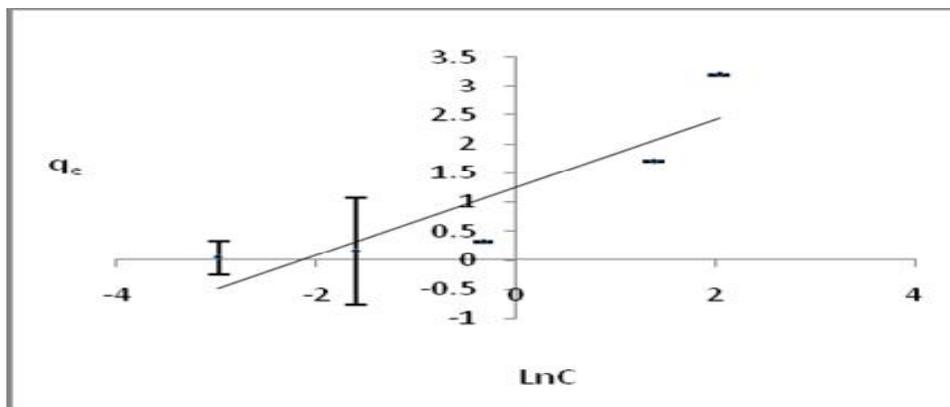
Anexo 5.- Figura para determinar parámetros de isotérmicos de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para la adsorción de Cr(VI) por *C. sertularioides*.



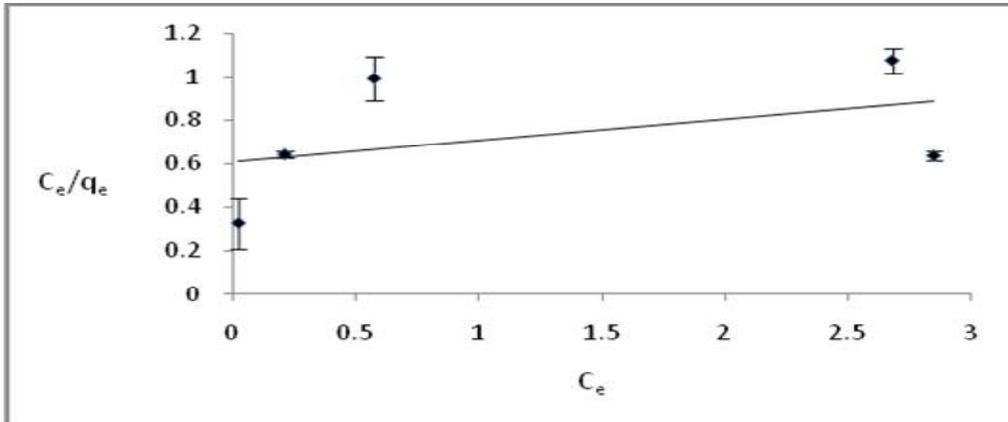
Isoterma de Langmuir a 10 °C



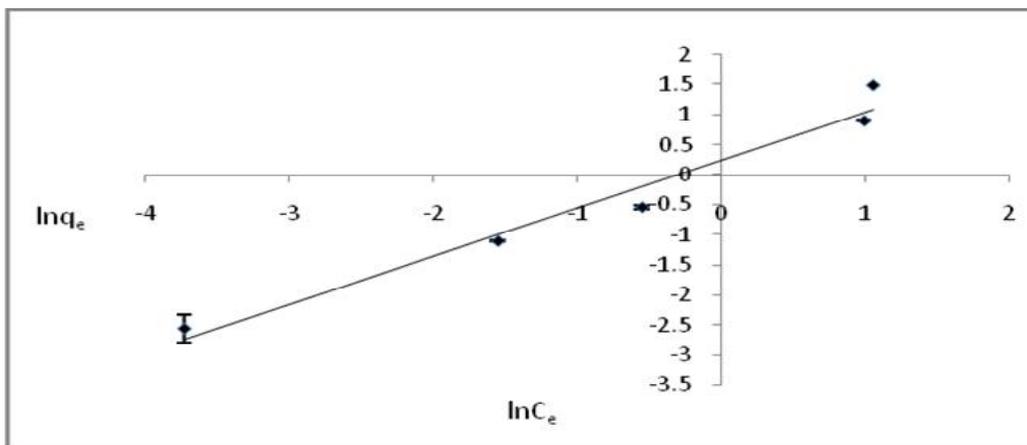
Isoterma de Freundlich 10 °C



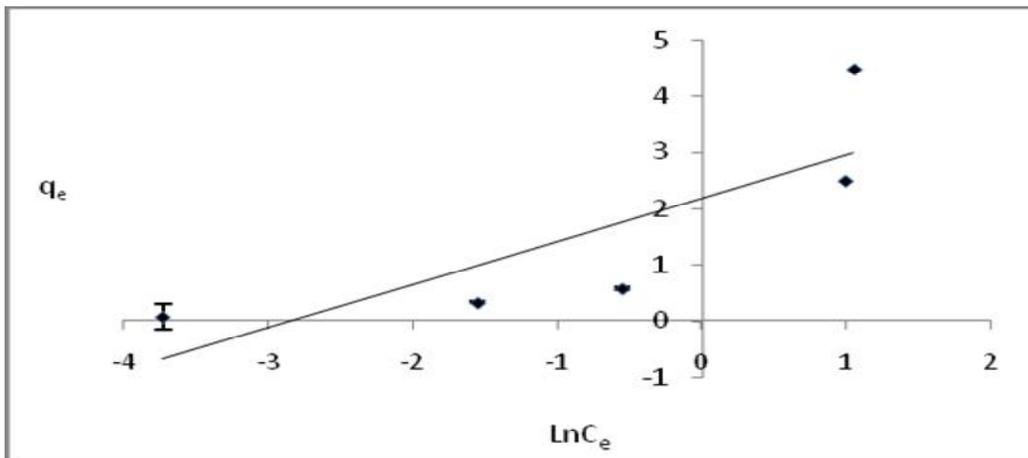
Isoterma de Temkin 10 °C



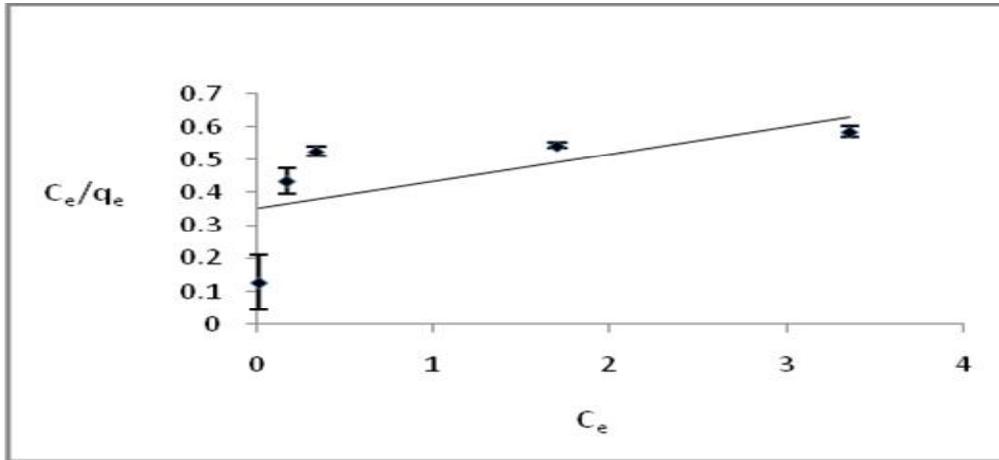
Isoterma de Langmuir a 25 °C



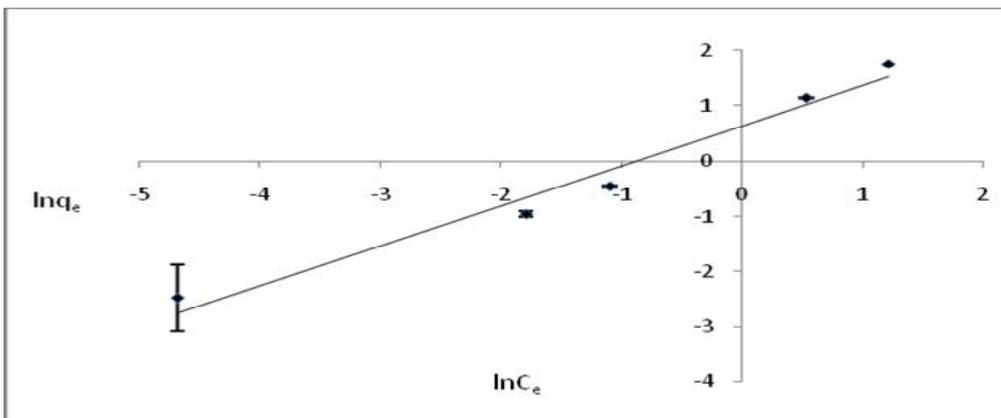
Isoterma de Freundlich a 25 °C



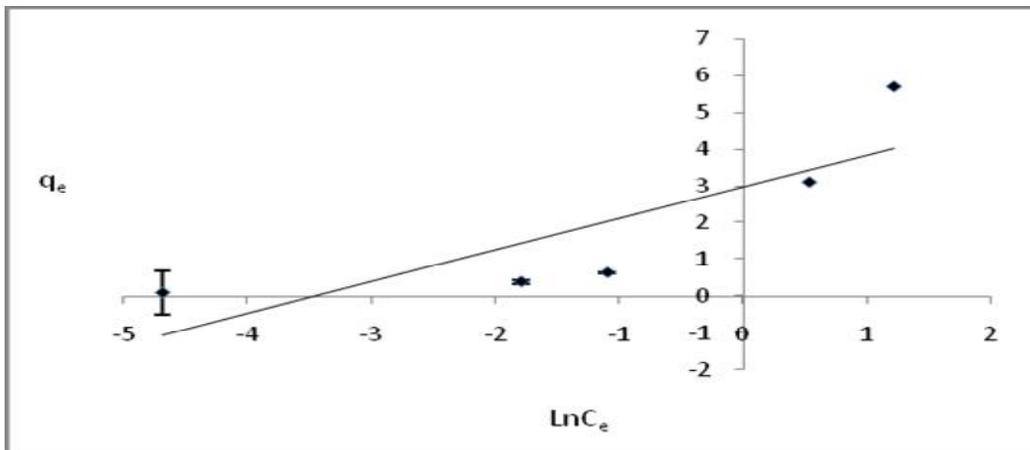
Isoterma de Temkin a 25 °C



Isoterma de Langmuir a 40 °C

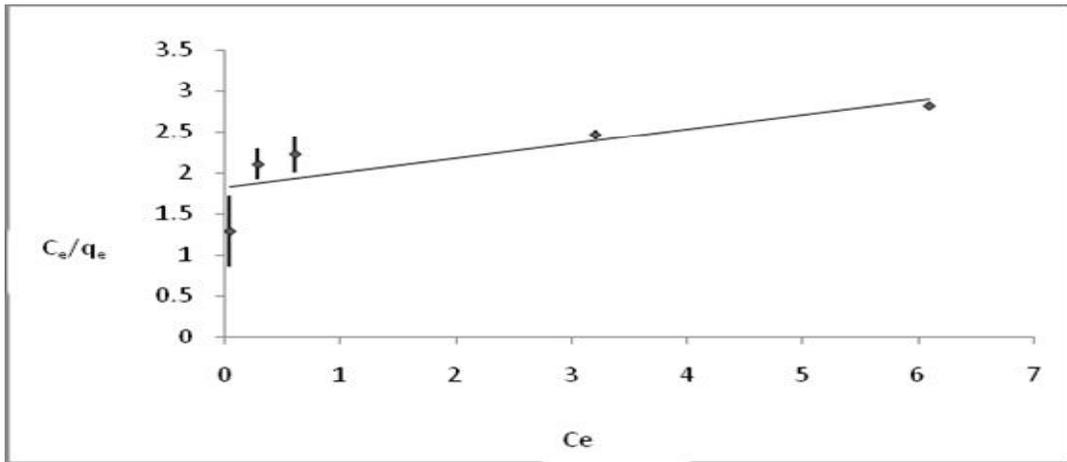


Isoterma de Freundlich a 40 °C

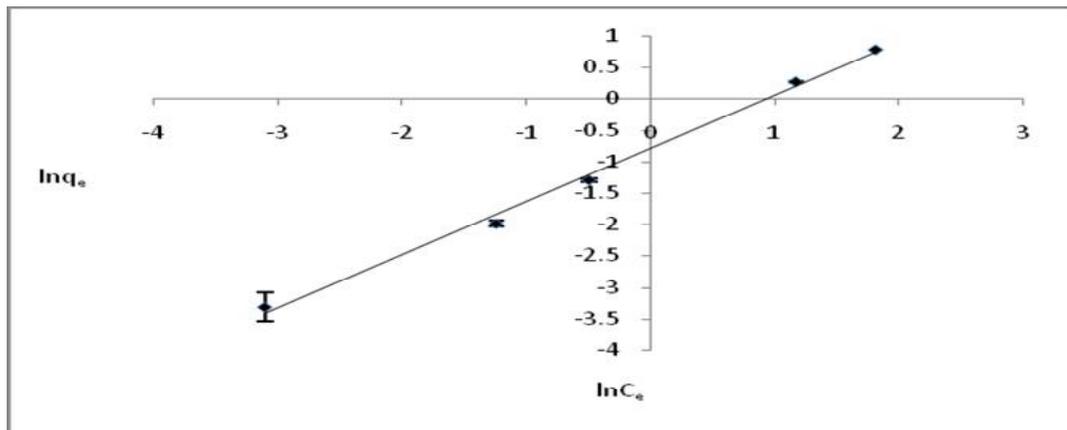


Isoterma de Temkin a 40 °C

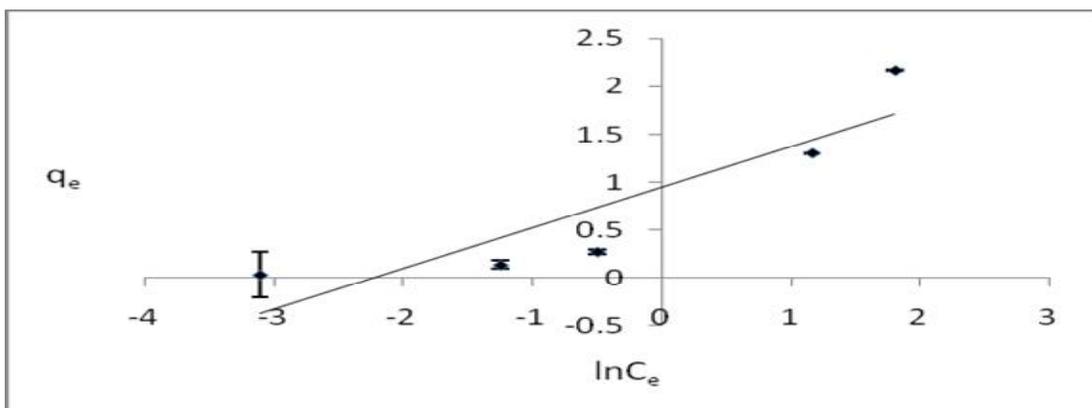
Anexo 6.- Figura para determinar parámetros de isotérmicos de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para la adsorción de Cr(VI) por *G. vermiculophylla*.



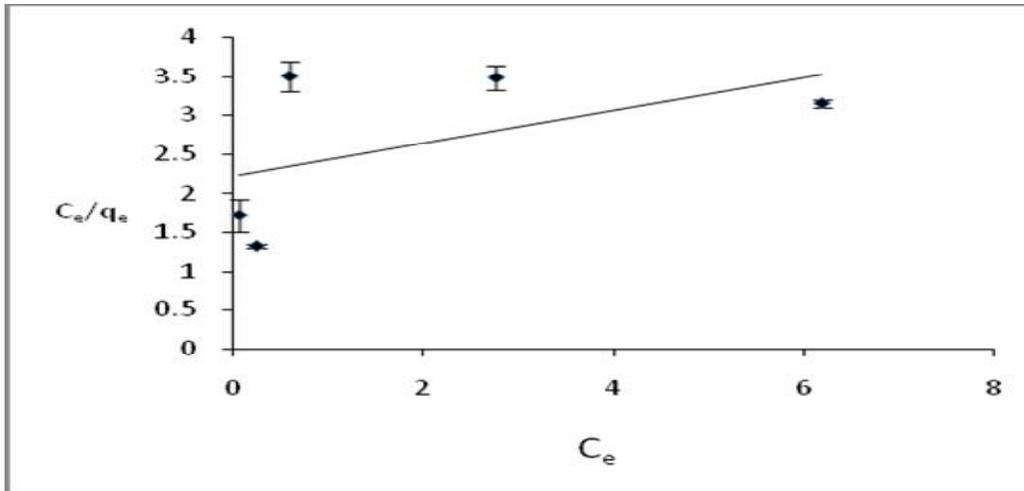
Isoterma de Langmuir a 10 °C



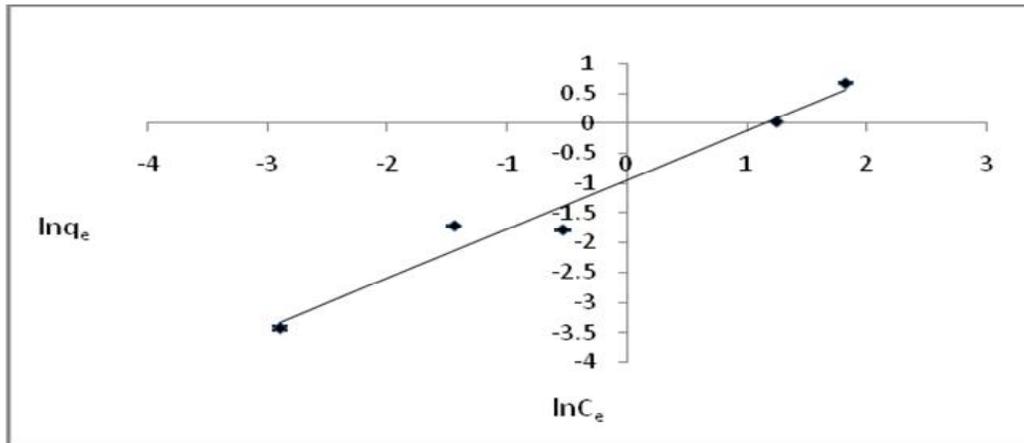
Isoterma de Freundlich a 10 °C



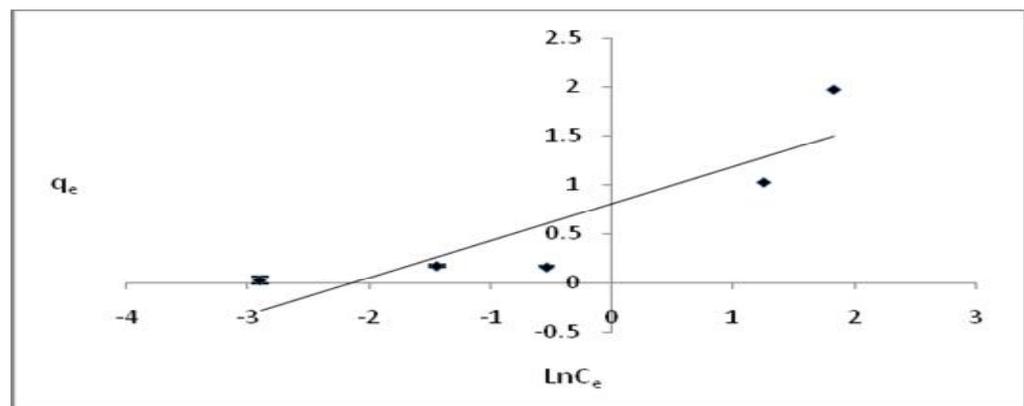
Isoterma de Temkin a 10 °C



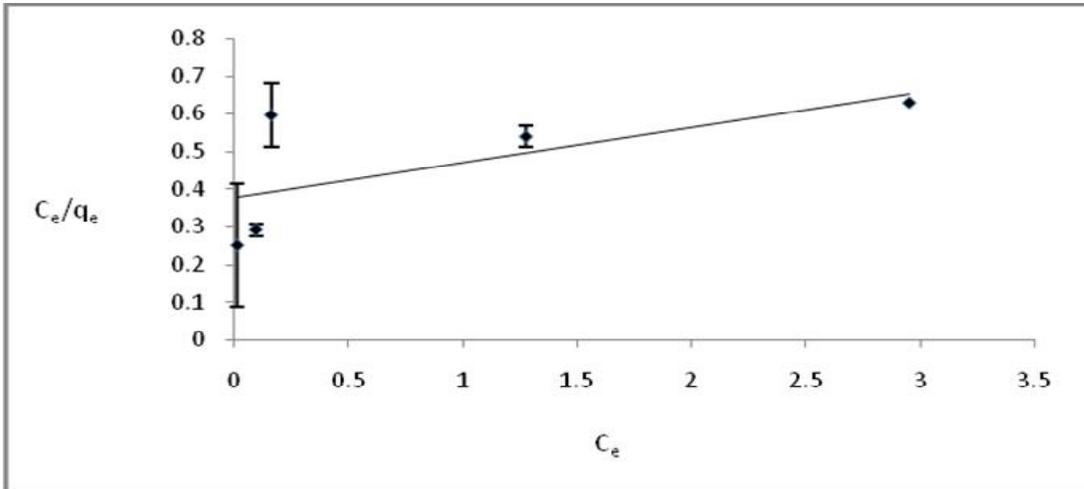
Isoterma de Langmuir a 25 °C



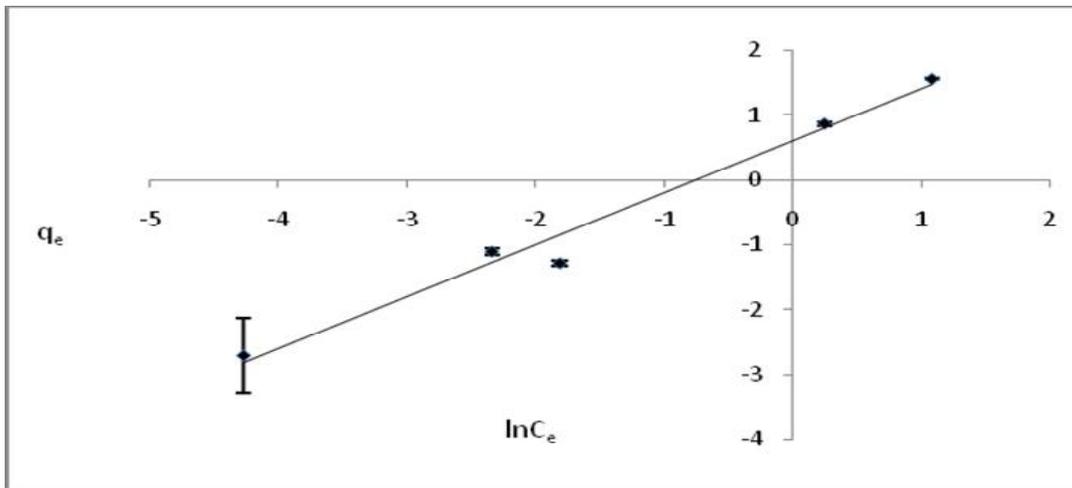
Isoterma de Freundlich a 25 °C



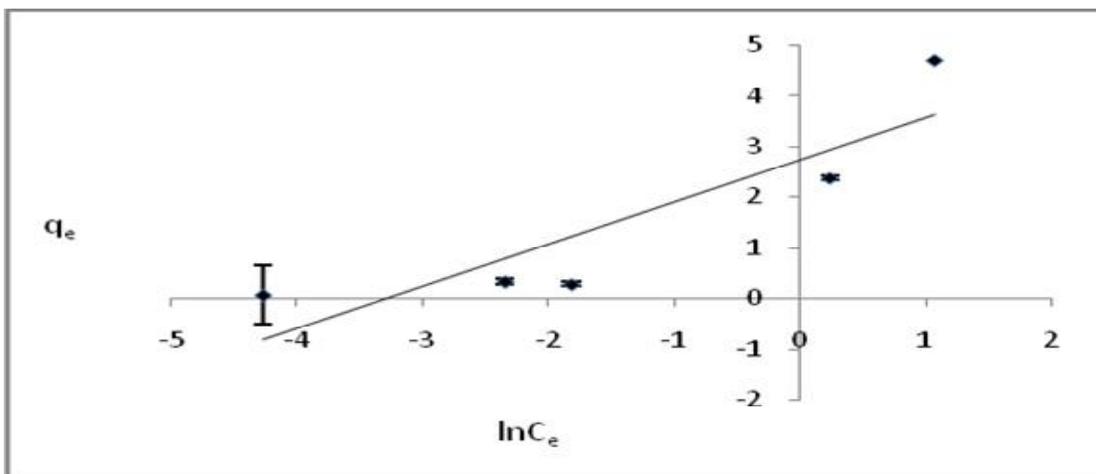
Isoterma de Temkin a 25 °C



Isoterma de Langmuir a 40°C

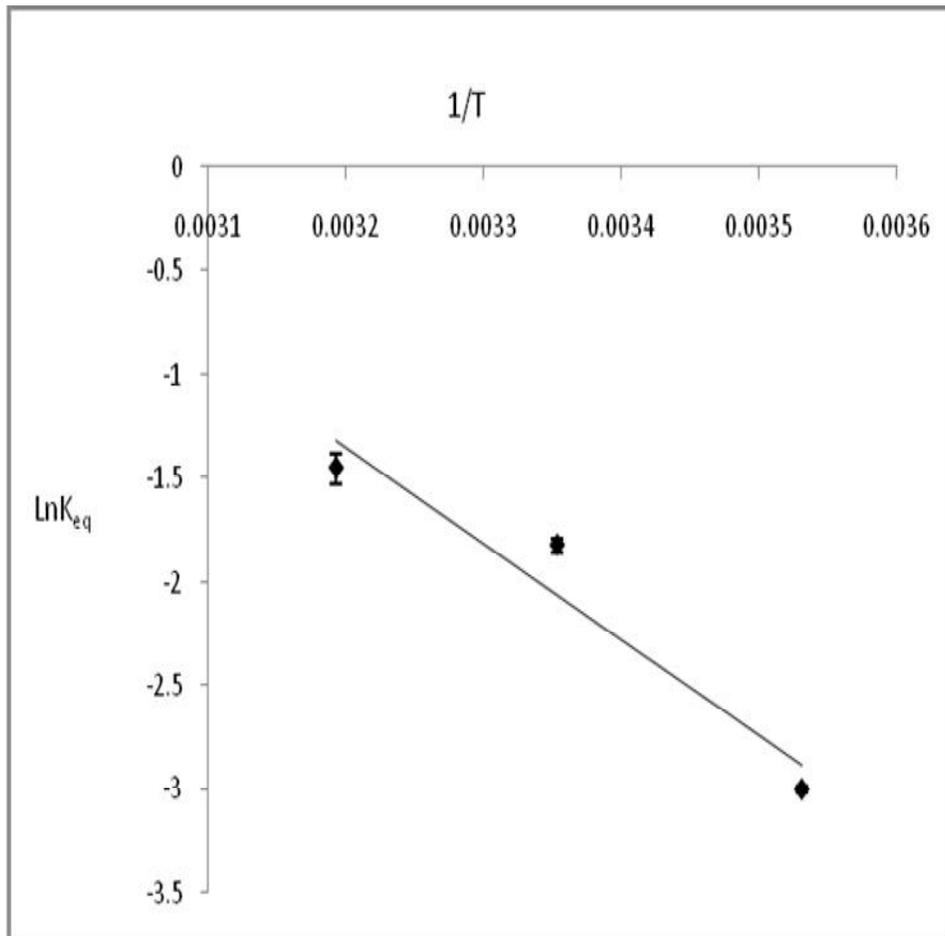


Isoterma de Freundlich a 40°C



Isoterma de Temkin a 40°C

Anexo 7.- Figura para determinar parámetros termodinámicos para *C. sertularioides*.



Anexo 8.- Figura para determinar parámetros termodinámicos para *G. vermiculophylla*.

