

Tesis Doctoral

Interacción de metales pesados con diferentes matrices orgánicas

Grassi, Diego Alejandro

2015-05-15

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

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

Cita tipo APA:

Grassi, Diego Alejandro. (2015-05-15). Interacción de metales pesados con diferentes matrices orgánicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Grassi, Diego Alejandro. "Interacción de metales pesados con diferentes matrices orgánicas". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2015-05-15.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Orgánica**

Interacción de metales pesados con diferentes matrices orgánicas

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires
Área Química Orgánica

Diego Alejandro Grassi

Directoras de Tesis

**Dra. Alicia Fernández Cirelli
Dra. Norma Beatriz D'Accorso**

Consejera de Estudios

Dra. Norma Beatriz D'Accorso

Buenos Aires, Febrero 2015.

Fecha de defensa: 15/05/15

Interacción de metales pesados con diferentes matrices orgánicas

El objetivo general de este trabajo es estudiar la forma de interacción entre tres matrices orgánicas diferentes y los metales pesados. Con este propósito, se diseñaron, sintetizaron y evaluaron tres nuevas matrices para ser utilizadas como agentes secuestrantes de metales pesados. Estos nuevos materiales son de naturaleza química diversa: polímeros, tensioactivos derivados de hidratos de carbono y biomasa muerta.

Los tensioactivos presentados son derivados de alquil glucósidos, diseñados para obtener sustituyentes con capacidades quelantes en sus cabezas hidrofílicas. La obtención de estos compuestos se llevó a cabo mediante una síntesis en tres etapas. En una primer paso se produce la *O*-glicosidación de una unidad de glucosa con un alcohol graso. En una segunda etapa se realiza la conversión del grupo alcohol en C6 de la unidad de glucosa a ácido carboxílico. Finalmente en la última etapa se produce el acoplamiento de diferentes grupos funcionales en el carboxilo del ácido glucurónico buscando obtener la función quelante.

Los ensayos para la remoción de metales pesados se llevaron a cabo empleando el método conocido como flotación.

Las propiedades interfaciales de todos productos obtenidos son caracterizadas, así como también los equilibrios de formación de complejos para los productos más eficaces. La eficiencia de remoción es discutida en detalle en función de las propiedades estudiadas.

El material polimérico utilizado es un polímero con sustituyentes tetrazólicos. Este producto es obtenido mediante una sencilla modificación química efectuada sobre fibras de un copolímero de acrilonitrilo que es un descarte industrial. La transformación consiste en una cicloadición dipolar 1,3. El material así sintetizado demostró ser aplicable en la precipitación de metales pesados divalentes, presentando además la ventaja de ser reutilizable.

Todos los materiales obtenidos, son caracterizados física, térmica y espectroscópicamente, con el objetivo de comprender la forma de interacción.

La biomasa fue obtenida a partir del hongo macroscópico *polyporus tenuiculus* sin mayores tratamientos y fue utilizada como sorbente para metales pesados divalentes, en soluciones *mono*- y *multi*-sorbato. Se caracteriza la cinética, las isotermas de sorción y la dependencia de la eficiencia de remoción con los factores experimentales. El sorbente demuestra ser eficiente para remoción de metales pesados, presentando la ventaja de ser reutilizable.

Se comparan las ventajas y desventajas en la utilización de las tres matrices estudiadas.

Palabras clave: surfactante, quelato, flotación, polímero con sustituyentes tetrazoles, precipitación, sorción, remoción de metales pesados.

Interaction of heavy metals and different organic matrixes

The overall objective of this work is to study the interaction between three different organic matrixes with heavy metals. For this purpose, three new matrixes for use as heavy metal sequestering agents were designed, synthesized and evaluated. These new materials are of different chemical nature: polymers, surfactants derived from carbohydrates, and dead biomass.

The studied surfactants are derived from alkyl glucosides, designed with substituents having chelating capabilities in their hydrophilic heads. The preparation of these compounds is carried out by a three-step synthesis. In a first stage occurs the O-glycosylation of a glucose unit with a fatty alcohol. In a second stage the alcohol group in the C6 of the glucose unit is converted in carboxylic acid.

Finally, in the last stage, different functional groups are coupled to the carboxyl group of the glucuronic acid, and so, the desired chelating function is obtained.

The tests for removing the heavy metals were carried out using the method known as flotation. Interfacial properties of all the products obtained are characterized as well as the complexation equilibria for the most effective products. Removal efficiency is discussed in detail in terms of the properties studied.

The polymeric material used is a polymer with tetrazolic pendent group. This product was obtained by a simple chemical modification conducted on the fibers of a copolymer which is an industrial waste. The transformation consists in a dipolar cyclo addition 1,3.

The material thus synthesized proved to be applicable in the precipitation of divalent heavy metals, also having the advantage of being reusable.

All materials obtained were characterized physical, thermal and spectroscopically, with the aim of understand the mechanism of interaction.

Biomass was obtained from the macroscopic fungus *polyporus tenuiculus* without further treatment and was used as a sorbent for divalent heavy metals, in mono- and multi-sorbate solutions.

Kinetics, sorption isotherms and dependence of removal efficiency are characterized with the experimental factors.

The sorbent proved be efficient for the removal of heavy metals, and showed the advantage of being reusable.

The advantages and disadvantages in the use of the three studied matrixes are compared.

Keywords: surfactant, chelate, flotation, tetrazolic pendant group, polymer, precipitation, sorption, removal of heavy metals

A mis hijos, Julieta y Emiliano, que son la fuerza impulsora que me lleva a esforzarme todos los días.

A mis papás, Carlos y Graciela, que me educaron de la mejor manera, mas con el ejemplo que con la palabra.

A Amalia, por todo el apoyo recibido.

A la abuela Ana, una de las más fervientes entusiastas de mis estudios.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la importante contribución de muchas personas. Las cuales contribuyeron de diversas maneras en este proyecto, unos más desde lo anímico, otros más desde lo técnico, y algunos desde ambos, pero sin dudas todos imprescindibles.

A la Dra. Alicia Fernández Cirelli, por confiar en mí, por todo el afecto que me brinda, por todas las sugerencias y orientaciones recibidas que fueron una guía invaluable durante este proceso.

A la Dra. Norma D'Accorso, por todo el cariño que me brindó durante estos años, por sus consejos y por el enorme esfuerzo realizado para ayudarme a terminar este trabajo.

A los Dres. José Kovensky, Nadède Ferlin y Eric Grand, por su caluroso recibimiento en Amiens, por las sugerencias, las ideas y sus muy enriquecedores intercambios.

Al Dr. Mariano Castro, el cual estuvo siempre presente con el consejo justo.

A los Mg. Carlos Ojeda y Mariana Galicio, por su compañerismo y por su excelente predisposición para el trabajo en equipo.

A la Dra. Miriam Martins Alho, por sus fundamentales contribuciones.

A todo el equipo del laboratorio de Química Orgánica de Ciencias Exactas, en especial a los Dres. Guillermo Udri, Melisa Lamanna y Sebastián Barradas, por su buena onda y sus imprescindibles aportes.

Al Dr. Alejandro Olivieri, por su amable atención y su notable predisposición para ayudar.

A Mabel Delgado, Micaela Cadabon y especialmente a Nancy Aguirre por la buena energía que me transmitieron.

A los colegas docentes del área de Química Orgánica de Biomoléculas FVET, especialmente a los del turno noche: Inés Morando, Gabriel Pidre, Luciano Miccio, Karina Benitez, Juan José Troncoso, Vanesa Flagel y Laura Ramos, los que me brindaron en todo momento un apoyo y una amistad incondicional.

A Jenck, por permitirme crecer profesionalmente y por su gran contribución en mi formación. Al Dr. Fernando Iñon, por su ejemplo de profesionalidad y capacidad. A Guillermo Contrafatti, por su diario compañerismo. A mis amigos Antonio Corsaro, Cecilia Lecolant, Gustavo Ibañez, Eliana Fernandez, Andrés Pujalte, Natalia Barreiro, Gabriel Gasparino, Francisco Marqui, Silvina Gadea, Natalia Page, Ruben Olivera, Gustavo Len, Pablo Torrilla, Javier Mallon, Mercedes Baez Ezequiel Gutierrez, Adrian Battle y Marita Alvarez, los que me entregan su amistad todos los días y son un soporte anímico fundamental en todo momento.

A todo el departamento de Química Orgánica de Ciencias Exactas, por permitirme realizar este trabajo de tesis.

a_m^s	Área Superficial del Tensioactivo
1,3-DCPA	ciclo adición dipolar 1,3
^{13}C	Carbono 13
^1H	Protónica
ACUMAR	Autoridad de la Cuenca Matanza Riachuelo
AH	Ácidos Húmicos
AN	Acrilonitrilo
BOC	<i>tert</i> -butoxicarbonilo
BOP	El hexafluorofósforo de (benzotriazol-1-yloxi)tris(dimetilamina) fósforo
CAA	Código Alimentario Argentino
CE	Coeficiente de Extracción
CMC	Concentración micelar crítica
CNT	Nanotubos de Carbón
DCC	Diciclohexilcarbodiimida
DMF	Dimetil formamida
DMSO	Dimetil Sulfoxido
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTA	Análisis Térmico Diferencial
ED	Electrodiálisis
EDCI	1-etil-(3'-dimetilaminopropil)carbodiimida
FP	Parámetros Fundamentales
FPAN	polímero de fibras de poliacrilonitrilo Modificado
FPAN-Cd	polímero de fibras de poliacrilonitrilo Modificado precipitado con cadmio
FPAN-Cu	polímero de fibras de poliacrilonitrilo Modificado precipitado con cobre
FPAN-Pb	polímero de fibras de poliacrilonitrilo Modificado precipitado con plomo
FPAN-R	polímero de fibras de poliacrilonitrilo Recuperado
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
HACRE	Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico
HASAB	Teoría de Ácidos y Bases Duros y Blandos
HLB	Balance Hidrofílico Lipofílico
HMBC	Correlación heteronuclear de múltiple enlace
HOBt	1-hidroxibenzotriazol
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
IARC	Agencia Internacional de Investigación sobre el cáncer
IARH	Instituto Argentino de Recursos Hídricos
ICP-OES	Plasma acoplado Inductivamente con detección óptica
KeV	Kilo Electron Volt
LCS	Biosorbentes de Bajo Costo
LOMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía
MA	Acrilato de Metilo
MCL	Concentración Máxima de Contaminante
MEUF	Ultra Filtración realizada por micelas

MPMB	Método de Presión Máxima de Burbuja
Mr	Peso Molecular Medio Masico
MS	Espectrometría de Masas
mW	mili Watt
MWCNT	Nanotubos de Carbón de paredes múltiples
NF	Nanofiltración
OLS	Cuadrados Mínimos Ordinarios
PAN	poliacrilonitrilo
PCB	Bifenilos policlorados
PEUF	Ultra Filtración realizada por polímeros
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMSEP	Error Cuadrático Medio en la Predicción
RO	Osmosis Inversa
SDS	Dodecil Sulfato de Sodio
SEM-EDS	Microscopía Electronica de Barrido acoplada a Espectrometro de Emisión de Rayos X
SMAS	Metalil Sulfonato de Sodio
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo
T_g	Temperatura de Transición vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
TOC	Carbono Orgánico Total
US-EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estado Unidos
UV-Vis	ultravioleta visible
WLS	Cuadrados Mínimos Ponderados
γ	Tensión Superficial
ΔG°_{Ad}	Energía Libre de Gibbs de Adsorción en superficie
ΔG°_{mic}	Energía Libre de Gibbs de Micelización

1.	Introducción	1
1.1.	El recurso del agua	1
1.1.1.	Tipos de contaminación de los cuerpos de aguas	1
1.1.1.1.	Contaminación macroscópica	1
1.1.1.2.	Contaminación microbiológica	1
1.1.1.3.	Contaminación química	2
1.1.1.4.	Contaminación térmica.....	2
1.1.2.	Contaminación antropogénica	2
1.1.2.1.	Aguas residuales urbanas	2
1.1.2.2.	Aguas residuales industriales.....	3
1.1.2.3.	Aguas residuales ganaderas.....	3
1.1.2.4.	Aguas residuales agrícolas	3
1.1.2.5.	Mareas negras.....	3
1.1.2.6.	Actividades energéticas	3
1.1.2.7.	Urbanización	3
1.1.2.8.	Esparcimiento	3
1.2.	La problemática de los metales pesados	3
1.2.1.	Un poco de historia	3
1.2.2.	Definición de metales pesados.....	5
1.2.3.	Toxicidad de los metales pesados	7
1.2.4.	Estados de contaminación con metales pesados.....	8
1.2.4.1.	Contaminación en la Argentina	8
1.2.4.2.	Contaminación en América Latina	12
1.2.4.3.	Contaminación en Francia [39]	13
1.2.5.	Valores de referencia para metales pesados	14
1.3.	Tratamientos aplicables para la remoción de metales pesados	15
1.3.1.	Precipitación.....	16
1.3.1.1.	Precipitación como hidróxido	16
1.3.1.2.	Precipitación como sulfuro	16
1.3.1.3.	Precipitación combinada con otros métodos	17
1.3.1.4.	Precipitación con agentes quelantes	18
1.3.2.	Intercambio iónico	18
1.3.3.	Sorción.....	20
1.3.3.1.	Carbón activado	20

1.3.3.2.	Nanotubos de carbón	21
1.3.3.3.	Sorbentes de bajo costo (LCS)	22
1.3.3.4.	Biosorbentes	23
1.3.4.	Filtración por membrana.....	30
1.3.4.1.	Ultrafiltración.....	30
1.3.4.2.	Osmosis inversa	33
1.3.4.3.	Nanofiltración	33
1.3.4.4.	Electrodialisis	34
1.3.4.5.	Utilización de membranas para remoción de contaminantes.....	35
1.3.5.	Coagulación y floculación	35
1.3.6.	Flotación	37
1.3.7.	Tratamientos electroquímicos	38
1.3.8.	Comparación de técnicas de remediación	38
1.4.	Objetivos del presente trabajo.....	39
1.5.	Referencias.....	40
2.	Tensioactivos quelantes	49
2.1.	Introducción	49
2.1.1.	Propiedades de tensioactivos.....	49
2.1.1.1.	Fenómenos de superficie [1]	49
2.1.1.2.	Modificación de la tensión superficial por tensioactivos	52
2.1.1.3.	Parámetros termodinámicos de adsorción.....	60
2.1.1.4.	Parámetros termodinámicos de micelización	61
2.1.1.5.	Utilización de tensioactivos	62
2.1.1.6.	Medición de la tensión superficial	63
2.1.1.7.	Medición de la concentración micelar crítica	69
2.2.	Síntesis de los tensioactivos derivados de alquil glucósidos.....	72
2.2.1.	Introducción	72
2.2.2.	Glicosidación	72
2.2.2.1.	Elección del método de glicosidación.....	72
2.2.2.2.	Glicosidación asistida por microondas.....	72
2.2.2.3.	Glicosilación por calentamiento convencional	76
2.2.3.	Funcionalización de la posición 6	78
2.2.3.1.	Purificación y desprotección	78

2.2.3.2.	Oxidación directa	78
2.2.3.3.	Oxidación con TEMPO.....	79
2.2.3.4.	Oxidación catalizada por platino.....	80
2.2.3.5.	Oxidación a ácido carboxílico de alquil glucósidos protegidos.....	83
2.2.3.6.	Sustitución del alcohol primario por otro grupo nucleofílico	86
2.2.4.	Formación de ácidos hidroxámicos	91
2.2.4.1.	Acoplamiento a partir de la hidroxilamina-O-protegida.....	91
2.2.4.2.	Acoplamiento con hidroxilamina sin proteger	93
2.2.4.3.	Reacción de la hidrazina acuosa	96
2.2.4.4.	Conclusiones	97
2.2.5.	Acoplamiento con amino ácidos	97
2.2.5.1.	Glicina	97
2.2.5.2.	Ácidos aspártico y glutámico	99
2.2.5.3.	Lisina	100
2.2.5.4.	N α ,N α -bis(carboximetil)lisina	104
2.2.5.5.	Otros amino ácidos	105
2.2.5.6.	Conclusiones	106
2.3.	Propiedades interfaciales	106
2.3.1.	Métodos	106
2.3.2.	Resultados	107
2.3.2.1.	Concentración Micelar Crítica.....	111
2.3.2.2.	Reducción de la tensión superficial	111
2.3.2.3.	Fenómenos de adsorción y micelización	112
2.3.2.4.	Tensioactividad y espumabilidad.....	113
2.4.	Ensayos de flotación:.....	113
2.4.1.	Métodos	113
2.4.2.	Coeficientes de extracción	114
2.4.2.1.	Ácidos carboxílicos 10a y 10b	117
2.4.2.2.	Ácidos hidroxámicos 21a y 21b.....	117
2.4.2.3.	Derivados de la glicina	119
2.4.2.4.	Derivados de los ácidos aspártico y glutámico	120
2.4.2.5.	Efecto de la distancia del grupo funcional ácido hidroxámico al azúcar y Eventual participación de los hidroxilos secundarios.....	121
2.4.2.6.	Selectividad de extracción en soluciones multimetálicas.....	122

2.4.3.	Coeficientes de extracción de calcio	122
2.4.4.	Conclusiones.....	123
2.5.	Estudios de interacción de los compuestos 21a y 21b con Fe^{3+}	123
2.6.	Conclusiones y perspectivas.....	131
2.7.	Materiales y métodos.....	133
2.7.1.	Seguimiento de la reacción	133
2.7.2.	Purificación	133
2.7.3.	Reactivos	133
2.7.4.	Síntesis asistida por microondas	133
2.7.5.	Caracterización de los compuestos.....	133
2.7.6.	Determinación de las propiedades interfaciales.....	134
2.7.7.	HLB.....	137
2.7.8.	Ensayos de flotación.....	138
2.7.9.	ICP-OES	138
2.8.	Caracterización de los productos obtenidos.....	139
2.9.	Referencias	139
3.	Polímeros con grupos sustituyentes tetrazólicos	145
3.1.	Introducción	145
3.1.1.	Uso de polímeros para remoción de metales pesados	146
3.1.2.	Síntesis de polímeros con grupos funcionales azoicos.....	147
3.1.3.	Propiedades químicas de los grupos tetrazoles.....	150
3.2.	Experimental	150
3.2.1.	Material polimérico de partida FPAN.....	151
3.2.1.1.	Caracterización de FPAN.....	151
3.2.2.	Obtención de polímero MF PAN	152
3.2.2.1.	Caracterización de MF PAN	153
3.2.3.	Interacción con metales pesados.....	155
3.2.3.1.	Determinación de la pseudo-estequiometría	156
3.2.3.2.	Capacidad de reutilización de MF PAN y balances de masa en la interacción metal polímero	159
3.2.4.	Caracterización de la interacción	161
3.2.4.1.	Espectroscopia infrarroja (IR)	161
3.2.4.2.	Análisis térmicos	164

3.2.4.3. Microscopia electrónica de barrido acoplada a espectrómetro de emisión de rayos X dispersiva en energía (SEM-EDS)	168
3.2.4.1. Microanálisis de los productos MFPAN-Metal.....	170
3.3. Conclusiones y perspectivas.....	170
3.4. Materiales y métodos.....	171
3.4.1. Análisis ICP-OES de metales pesados	171
3.4.1.1. Determinación del umbral de precipitación	172
3.4.1.2. Ajuste de rectas y cálculos de bandas de confianza	174
3.4.2. SEM-EDS	175
3.5. Bibliografía.....	176
 4. Biosorbentes	 179
4.1. Introducción	179
4.1.1. Sorción.....	181
4.1.1.1. Biosorbentes	181
4.1.1.2. Sorbatos	182
4.1.2. Mecanismos de sorción.....	182
4.1.2.1. Interacción entre los biosorbentes y los iones metálicos.....	182
4.1.2.2. Factores con influencia sobre la sorción.....	186
4.1.2.3. Cinética	188
4.1.2.4. Isotermas de sorción de un único sorbato.....	189
4.1.2.5. Multi-sorbatos	192
4.1.2.6. Características de los hongos.....	193
4.2. Biosorbente utilizado	196
4.3. Experimental	197
4.3.1. Efecto del pH	197
4.3.2. Cinética	198
4.3.3. Isotermas de adsorción mono-sorbato	201
4.3.4. Isotermas de adsorción multi-sorbato	204
4.3.5. Influencia de la relación de fases (β)	211
4.3.6. Caracterización	213
4.3.6.1. Espectroscopia infrarrojo (FT-IR)	213
4.3.6.2. SEM-EDS.....	216
4.3.6.3. Capacidad de intercambio	218

4.4.	Conclusiones y perspectivas.....	219
4.5.	Materiales y métodos.....	219
4.5.1.	Mediciones ICP-OES	219
4.5.2.	Calculo de los capacidades y los porcentajes de remoción	220
4.5.3.	Ajuste no lineal de ecuaciones	220
4.5.4.	Modelado de isotermas múlti-sorbato	221
4.5.5.	Métodos numéricos para el cálculo de la capacidad de sorción en función de la concentración inicial de los metales.....	222
4.5.6.	Resultados obtenidos en las experiencias.....	222
4.5.6.1.	Influencia del pH	222
4.5.6.2.	Relación de fases.....	223
4.5.6.3.	Cinética	223
4.5.6.4.	Experiencias monosorbato	224
4.5.6.5.	Experiencias mutisorbato	226
4.5.6.6.	Intercambio iónico	227
4.5.7.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	227
4.5.8.	Microscopia electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (SEM-EDS).....	227
4.6.	Referencias.....	228
5.	Consideraciones finales	233

Diego Grassi

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

1.1. El recurso del agua

El agua cubre el 71% de la superficie terrestre y es en sí misma el medio de diferentes ecosistemas. Es una fuente muy importante de obtención de alimentos y otros materiales biológicamente importantes y es además el medio más importante donde numerosos materiales pasan de la parte abiótica a la biótica del ecosistema [1].

La contaminación del agua es uno de los grandes problemas ambientales en la actualidad, diversos ecosistemas acuáticos se encuentran contaminados, dificultando el acceso a agua potable. Dicha contaminación atañe a todos los cuerpos de agua naturales tales como lagos, ríos, océanos y agua subterránea. Esta contaminación puede ser natural, como el caso del arsénico en las aguas subterráneas, o debida a la actividad del hombre. La contaminación antrópica ocurre cuando los contaminantes son descargados directa o indirectamente sobre los cuerpos de agua sin un tratamiento previo adecuado para remover los compuestos peligrosos.

La contaminación del agua no afecta solamente al hombre, si no que afecta a vegetales y otros organismos que habitan estos medios. En la gran mayoría de los casos el daño no es únicamente a una especie individual si no que afecta a todo el ecosistema.

La problemática de la contaminación del agua puede ubicarse como una de las principales causas mundiales de enfermedades. Se estima que 700 millones de Indios no tienen acceso a cloacas y más 100 niños Indios mueren de diarrea cada día [2]. En China alrededor del 90% de la población urbana sufre de alguna manera la contaminación de las aguas, aprox. 500 millones de personas no tienen acceso al agua potable [3].

La contaminación del agua, no es exclusiva de los países en vías de desarrollo, en los países centrales se continúa combatiendo los problemas de la contaminación. En informes de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA) [4], se advierte sobre la elevada contaminación en parte de las corrientes de aguas, lagos, bahías y estuarios.

1.1.1. Tipos de contaminación de los cuerpos de aguas

La contaminación del agua puede estar ocasionada por diversos agentes químicos y o ambientales, causando en cada caso efectos nocivos característicos. Los contaminantes más encontrados son los siguientes:

1.1.1.1. *Contaminación macroscópica*

Se trata de desechos provocados por el hombre, los cuales pueden estar flotando en las aguas urbanas o sumergidos en las profundidades de ríos o el mar abierto. Incluye elementos como plásticos, papel, desechos en general y otros materiales no biodegradables.

1.1.1.2. *Contaminación microbiológica*

Se produce por la presencia de bacterias, virus, protozoos o algas unicelulares. Los altos niveles de patógenos en agua suelen derivar del tratamiento inadecuado de aguas residuales, en zonas rurales puede deberse al mal manejo de las actividades ganaderas.

1.1.1.3. **Contaminación química**

1.1.1.3.1. *Contaminación con compuestos químicos inorgánicos.*

En este tipo de contaminación se encuentran los siguientes agentes:

Los fertilizantes, principalmente nitrato y fosfatos, los cuales son incorporados por ejemplo a las aguas subterráneas debido al lavado de zonas agrícolas provocado por el agua de lluvia.

Acidez, causada fundamentalmente por las emisiones de óxidos de azufre de distintas industrias.

Material en suspensión. Ciertos contaminantes no se disuelven en agua y de esta manera se comportan como material particulado, el cual sedimenta en zonas donde la energía cinética del agua disminuye formando capas delgadas en el fondo del cuerpo. Este hecho puede provocar el daño de la vida acuática en el lecho de ríos o lagos. Este tipo de contaminación es usualmente proveniente de zonas donde se hallan construcciones, tala, quema u otras actividades antrópicas.

Metales pesados provenientes de diversas actividades antrópicas los cuales son incorporados a cuerpos de aguas y organismos vivientes en ellos.

1.1.1.3.2. *Contaminación con compuestos químicos orgánicos.*

Entre estos contaminantes se encuentran los tensioactivos, los desechos de productos alimenticios los cuales incluyen sustancias demandantes de oxígeno, grasas y aceites, los hidrocarburos tales como lubricantes, combustibles, y productos de combustión, los plaguicidas, los solventes clorados como los bifenilos policlorados (PCBs) y los productos de desinfección como agentes clorógenos. Tienen efectos tóxicos muy variados, aunque en general los compuestos orgánicos como los hidrocarburos producen la eutrofización del agua ya que disminuyen la concentración de oxígeno disuelto.

1.1.1.4. **Contaminación térmica**

Este tipo de contaminación deriva, a diferencia de la contaminación química en cambios en las propiedades físicas del agua. La causa más frecuente de este caso es el vertido a los cursos de aguas de agentes de refrigeración industrial. El aumento de la temperatura del agua causa la disminución de la concentración de oxígeno disuelto y la modificación del ecosistema provocando el desarrollo de especies termófilas. Un caso reciente de este tipo de contaminación fue denunciado por la delegación Argentina ante Comisión de Administración del Río Uruguay (CARU) por la planta ex Botnia [5].

1.1.2. **Contaminación antropogénica**

1.1.2.1. ***Aguas residuales urbanas***

Aguas fecales, aguas de lavado, agua de cocina. Los principales contaminantes de éstas son la materia orgánica y microorganismos. Estas aguas suelen verterse a ríos o al mar tras una pequeña (o nula) depuración.

1.1.2.2. ***Aguas residuales industriales***

Pueden contener casi todos los tipos de contaminantes, se vierten a ríos o mares tras una depuración parcial.

1.1.2.3. ***Aguas residuales ganaderas***

El tipo de contaminantes es usualmente materia orgánica y microorganismos. Pueden contaminar pozos y aguas subterráneas cercanas.

Más recientemente se está comenzando a observar contaminación elemental inorgánica debido a la alimentación de ganado en corral (feedlot) [6].

1.1.2.4. ***Aguas residuales agrícolas***

Los contaminantes que contienen son materia orgánica (fertilizantes, pesticidas). Pueden contaminar aguas subterráneas, ríos, mares, embalses, etc.

1.1.2.5. ***Mareas negras***

La causa de éstas es el vertido de petróleo o pérdidas de otros hidrocarburos, siendo las fuentes de contaminación marina por petróleo más importantes, las constituidas por las operaciones de limpieza y lastrado de las plantas petrolíferas.

1.1.2.6. ***Actividades energéticas***

Los metales se encuentran naturalmente en la corteza terrestre. Por lo tanto, el tratamiento y explotación de yacimientos de carbón y petróleo arrojan los elementos presentes en las zonas de exploración. A pesar de la escasa presencia de metales en estos recursos, la acumulación de gases contaminantes puede volverse particularmente importante.

1.1.2.7. ***Urbanización***

A pesar de los esfuerzos para aumentar el reciclaje, los desperdicios domésticos como computadoras y otros electrónicos, siguen siendo demasiado altos, con el agravante de que estos materiales suelen tener componentes fabricados especies contaminantes. Materiales para la construcción de viviendas, como el hormigón armado y láminas de zinc, son también causa de contaminación del suelo.

1.1.2.8. ***Esparcimiento***

La caza en los bosques y campos deja una importante cantidad de plomo y otros metales provenientes de los proyectiles, los cuales lixivian lentamente y son arrastrados hacia suelos y aguas. Además, la proliferación de actividades de ocio tiende a contaminar áreas que previamente habían esquivado las emisiones industriales y agrícolas (montañas, bosques).

1.2. La problemática de los metales pesados

1.2.1. Un poco de historia

El interés por los problemas ambientales se ha desarrollado notablemente en las últimas décadas, sin embargo los problemas de la degradación ambiental son mucho más antiguos. La alteración de los cursos de aguas, el deterioro del suelo y la emisión de gases contaminantes tienen sus orígenes en las primeras fundaciones urbanas.

Los elementos presentes en la naturaleza han resultado de gran utilidad para el desarrollo de la civilización. Los metales, que representan aproximadamente el 75%, de la corteza terrestre han sido particularmente útiles en el progreso técnico. Tal es así que determinados periodos históricos se identifican de acuerdo con la posibilidad técnica de manejo de estos metales, por ejemplo la Edad de Bronce o la Edad de Hierro.

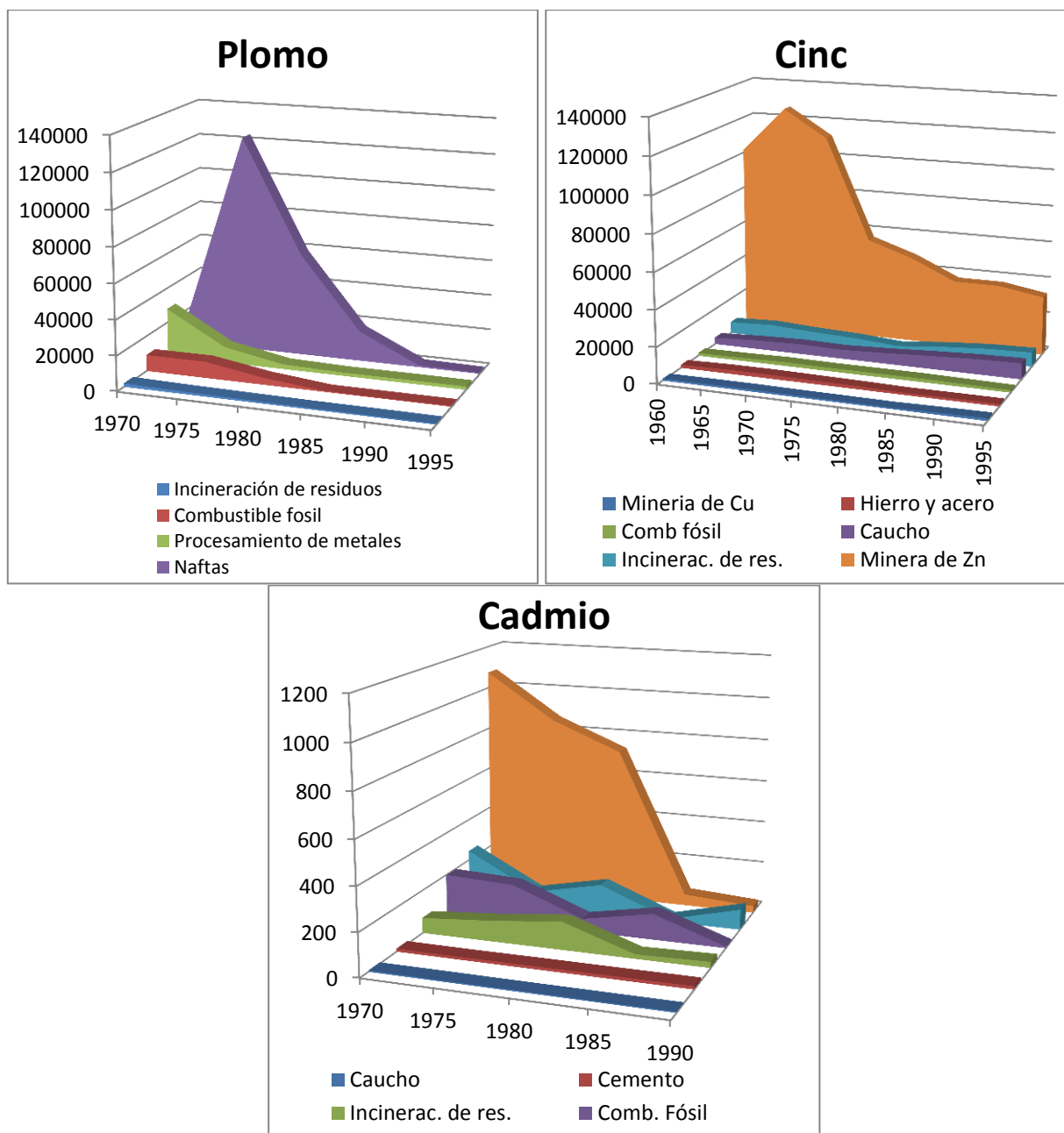


Figura 1-1. Evolución temporal de la emisión de plomo, cinc y cadmio en USA según rama industrial [7]. Valores expresados en toneladas métricas.

La aparición de la agricultura y la ganadería incrementaron los problemas ambientales. En las grandes ciudades griegas y romanas fueron documentados problemas ambientales [8]. Durante el imperio Romano, grandes cantidades de metales pesados fueron requeridos para sustentar el elevado nivel de vida. Especialmente plomo (>80000 ton / año), cobre (15000 ton / año), cinc (10000 ton / año) y mercurio (>2 ton / año) [9]. Durante esta época, se produjeron

derrames de grandes cantidades de minerales en las operaciones mineras, resultando en sustanciales emisiones de metales pesados al ambiente.

Las transformaciones del medio ambiente dan un salto cualitativo a partir de revolución industrial. A partir de este periodo, la intensificación en la explotación de los recursos naturales, el reemplazo de fuentes de energía renovable por combustibles fósiles, la introducción de nuevos componentes de mayor o menor toxicidad debido a sus diferentes ventajas tecnológicas explican la degradación producida al medio ambiente [10]. En el caso particular de los metales pesados, la revolución industrial marca el comienzo de un consumo sin precedentes de este recurso, el cual se incrementa en forma exponencial, tanto en masa como en número de elementos tóxicos utilizados. El 90% de las emisiones de cadmio, cobre, plomo, níquel y cinc se produjeron en el último siglo. Las emisiones de metales pesados aumentaron rápidamente a partir de la segunda guerra mundial.

Cada metal en particular tiene una variación espacio temporal propia dependiendo de la proximidad a la fuente de contaminación y de la aplicación de determinadas tecnologías. En particular, a partir de los años 70' las emisiones de plomo aumentan un orden de magnitud debido a la utilización de combustibles con antidetonantes formulados en base a este metal. Sin embargo una vez producido el reemplazo de este aditivo en los combustibles las emisiones de plomo al medio ambiente fueron disminuidas sustancialmente.

En la bibliografía pueden encontrarse reportes sobre la evolución de las emisiones y depósitos de metales pesados en los países centrales, en la Figura 1-1 se muestra la evolución de las emisiones de metales pesados al ambiente.

En los últimos decenios las emisiones de metales pesados en los países centrales han ido disminuyendo, debido a la fuerte legislación y el mayor compromiso ambiental. Por el contrario, en los países en vías de desarrollo, al no existir en la literatura estudios profundos sobre la evolución de la contaminación con metales pesados, se estima que la situación es mucho más dramática que en los países centrales.

1.2.2. Definición de metales pesados

El término “metal pesado” no se encuentra unívocamente definido en la literatura. Más aún ninguna organización o sociedad científica como la IUPAC o la EPA dan una definición acabada o un listado de elementos correspondientes a la clase metales pesados.

En los últimos 30 años el término “metales pesados” ha sido crecientemente utilizado en diversas publicaciones y ha sido empleado en la legislación concerniente a riesgos químicos. Este término es frecuentemente utilizado para referirse a un grupo de metales y metaloides contaminantes con potencial tóxico o que poseen ecotoxicidad. Por otro lado en la legislación de los diferentes estados aparecen listas de metales pesados que difieren unas de las otras, o en algunos casos se utiliza el término sin especificar qué elementos se encuentran incluidos.

En otras palabras, el término “metales pesados” ha sido utilizado en forma inconsistente conduciendo a una gran ambigüedad por un lado y a confusiones por el otro. Esta inconsistencia en el empleo del término refleja la inconsistencia en la literatura científica. Es necesario por lo tanto hacer una revisión en la génesis del término.

Existen diversos criterios para la clasificación de elementos como metales pesados, en ciertas ocasiones se utilizan propiedades fisicoquímicas como densidad, peso atómico y número atómico. En la Tabla 1-1 se resumen los diferentes criterios de clasificación en base las propiedades de los elementos.

Propiedad	Definición	Referencia
Densidad	Metales con densidad mayor a 4 g.cm ⁻³	Grant and Hackh's Chemical Dictionary (1987)
	Metales con densidad mayor a 4,5 g.cm ⁻³	Streit (1994)
	Metales con densidad mayor a 5 g.cm ⁻³	McGraw-Hill Dictionary of the English Language (1987) Concise Encyclopedia of Biochemistry (1983) Academic Press Dictionary of Science and Technology (1992)
	Metales con densidad mayor a 4,5 g.cm ⁻³	Thomton (1995)
Peso atómico	Metales con elevado peso atómico	The environment: a Dictionary of the World Around Us (1976)
	Metales con peso atómico mayor al sodio (23)	Chemical and Technical Dictionary (1986)
	Metales con peso atómico relativamente elevado, tales como cadmio, estaño, mercurio y plomo	Kemp (1998) Hunt (1999)
	Metales con elevado peso atómico, que pueden dañar a los seres vivos y tienden a acumularse en la cadena alimentaria	Longman Dictionary of Environmental Science (1998)
Número atómico	Cualquier metal con número atómico mayor que el del calcio (35)	Venugopal y Luckey (1975)
	Cualquier elemento con número atómico entre 21 y 92	Lyman (1995)
	Cualquier metal con número atómico mayor que 20	Phipps (1981) Collins Dictionary of Biology (1988)

Tabla 1-1. Definiciones de metales pesados según propiedades fisicoquímicas. Tomado de [11].

Sin embargo, la expresión “metales pesados” se utiliza habitualmente cuando existe una connotación de toxicidad. Entre los elementos que suelen referenciarse como metales pesados [12] se encuentran el plomo, el cadmio, el mercurio, el arsénico, el cobre, el cromo y el níquel.

1.2.3. Toxicidad de los metales pesados

Existen numerosos libros de toxicología donde se describen detalladamente todos los aspectos relacionados a la toxicología de los metales pesados, tanto los toxicocinéticos como los toxicodinámicos. No es necesario entonces, desarrollar aquí profundamente el tema, solo se mencionarán algunas características generales.

Por un lado, la toxicocinética está relacionada a los procesos de absorción, distribución, biotransformación, acumulación y excreción. Mientras la toxicodinámica relacionada a mecanismos de acción tóxica, toxicidad selectiva, sinergismo, antagonismo y potenciación, teratogénesis, mutagénesis y carcinogénesis química.

Ciertos metales pesados, como el hierro, el cobre, el manganeso, el cobalto y el cromo (en su estado de oxidación +3) son oligoelementos esenciales para la supervivencia de los seres vivos. No obstante en elevada concentración, pueden llegar a causar problemas de toxicidad. Por ejemplo la acumulación de cobre en el organismo humano causa problemas psíquicos y hepáticos [13].

Otros elementos no tienen efectos beneficiosos para la vida y presentan una elevadísima toxicidad, como por ejemplo el plomo, el cadmio, el cromo (en su estado de oxidación +6) y el mercurio. Estos metales son directamente tóxicos aun a muy bajas concentraciones, causando graves lesiones a humanos y otros seres vivos. Las intoxicaciones crónicas con metales pesados pueden causar problemas neurológicos, carcinogénesis y problemas metabólicos como las porfirias [14].

A diferencia de los contaminantes orgánicos por ejemplo, los metales no pueden degradarse y de esa forma son acumulados en el agua, los suelos, sedimentos y organismos vivos. Los metales pesados son incorporados en las diferentes especies vivientes que habitan en aguas contaminadas, acumulándose y concentrándose en estas especies y consecuentemente entrando a la cadena alimenticia. De esta forma la exposición de humanos a estos metales no está solamente limitada a los factores ambientales, sino también a los alimentos que se consumen.

Algunos metales pesados como cromo, arsénico y mercurio forman diferentes especies químicas, las cuales tienen toxicidades muy diferenciadas. Si bien la especiación de estos metales está fuera del alcance de este trabajo, es interesante mencionar las diferentes toxicidades de dichos metales pesados.

El cromo se presenta fundamentalmente en estado de oxidación +3 o +6. El Cr (III), es un micronutriente necesario para la vida de diferentes especies ya que es el ion central de ciertas hemoproteínas. Por el contrario el Cr (VI) es elevadamente tóxico y ha sido clasificado como carcinogénico tipo III por la IARC [15].

El arsénico, puede encontrarse como especies inorgánicas: arsenito (As^{+3}) y arseniato (As^{+5}) y como especies orgánicas, siendo las principales el monometilarsénico (MMA), dimetilarsénico (DMA), trimetilarsénico (TMA) y arsenobetaina. La toxicidad es marcadamente

diferente teniendo el orden siguiente: As(III) > As(V) >> MMA > DMA > TMA > arsenobetaina [16].

El mercurio, puede presentarse como ion mercurioso (Hg_2^{+2}), ion mercúrico (Hg^{+2}) y especies organomercuriales, siendo las más importantes la monometilmercurio y dimetilmercurio. De las especies de mercurio, la más tóxica es el metilmercurio, el cual además es acumulado en tejidos animales y biota. Tal es el caso de los graves problemas de intoxicación por ingestión de peces contaminados con metilmercurio que ocurrieron en Minamata, Japón [17].

1.2.4. Estados de contaminación con metales pesados

Dadas las graves consecuencias para el medio ambiente y la salud derivadas de la exposición a los metales pesados, resulta interesante la revisión del estado de contaminación con estos tóxicos.

La recopilación de los datos del número de sitios contaminados, los tóxicos encontrados y sus niveles es dificultosa, sobre todo en nuestro país, ya que los organismos oficiales de medio ambiente no presentan datos y los informes en bibliografía son escasos.

A continuación se resumen los informes sobre contaminación con metales pesados.

1.2.4.1. Contaminación en la Argentina

Se encuentran en bibliografía informes muy dispares en lo que respecta a la contaminación inorgánica. Por un lado se encuentran numerosos trabajos sobre la contaminación con arsénico. Mientras que por otro lado los informes de contaminación con otros metales pesados son muy escasos.

Esta diferencia puede entenderse teniendo en cuenta el diferente origen que tienen los dos tipos de contaminación, por un lado la contaminación con arsénico tiene fundamentalmente un origen natural, encontrándose arsénico en aguas subterráneas de numerosas zonas de nuestro país debido a la lixiviación de rocas. En el caso de los metales pesados, su liberación al ambiente tiene un origen principalmente antropogénico. De esta forma, éste último tipo de polución tiene una mayor variación espacio temporal que la encontrada en las aguas subterráneas y por tal motivo más difícil de encontrar.

1.2.4.1.1. Contaminación con arsénico [18-28]

La presencia de elevados niveles de arsénico en agua subterránea, en extensas regiones de nuestro país, tiene su origen en la actividad volcánica de la Cordillera de Los Andes, que tuvo como consecuencia la aparición de terrenos arseníferos. La región afectada, es una de las más extensas del mundo, abarca aproximadamente 10^6 km^2 y comprende las provincias de Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Chaco, Salta y Tucumán. El rango de concentración hallado en la literatura se encuentra entre $[<1 - 5300] \mu\text{g.L}^{-1}$.

En general, el acuífero está formado por una secuencia sedimentaria con predominio de loess, de edad cuaternaria, con niveles de calcretas y depósitos volcánicos piroclásticos de composición riolítica-dacítica intercalados.

El arsénico procede de la desorción de óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso en un medio de alto pH y está ligado al desarrollo de condiciones oxidantes en climas áridos y semiáridos. La mayor parte del arsénico en el agua se encuentra como As(V). El pH, por lo general, está entre 7 y 8,7. La salinidad es alta y la concentración de arsénico se correlaciona con el contenido de F⁻, vanadio, HCO₃⁻, boro y molibdeno. Parte del arsénico en el agua puede derivar de la disolución de vidrio volcánico.

Si bien existe información sobre los niveles de arsénico en agua subterránea en algunas zonas afectadas de nuestro país, no se ha realizado un relevamiento exhaustivo que permita la elaboración de un mapa con líneas de isocontenido. El relevamiento sanitario realizado ha permitido distinguir las zonas donde se han manifestado alteraciones en la salud vinculadas a la exposición crónica al arsénico, esta enfermedad es conocida como Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). En la Figura 1-2 pueden observarse las regiones donde se han informado casos de hidroarsenicismo vinculados a la presencia de arsénico en el agua subterránea.

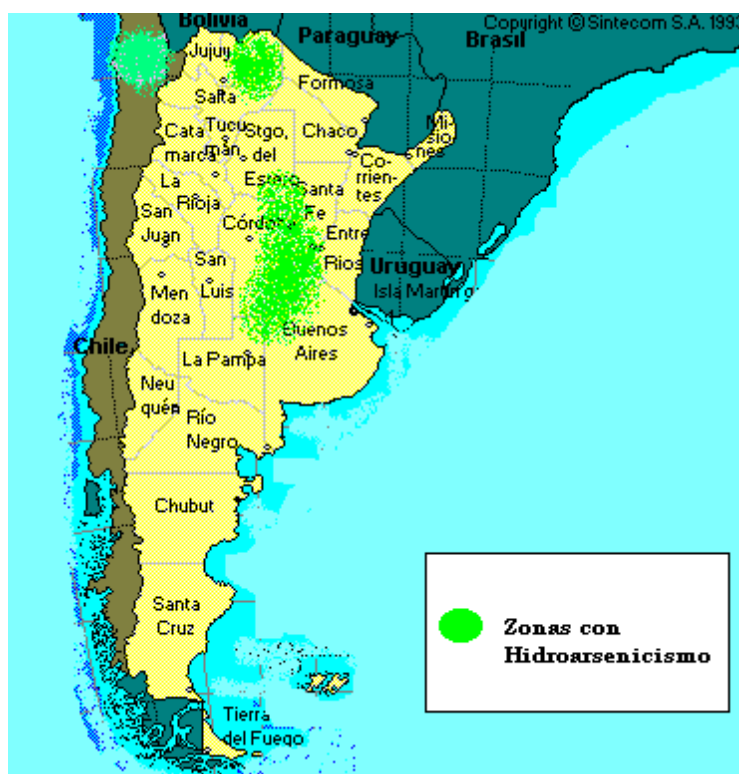


Figura 1-2. Regiones de Argentina donde se han informado casos de HACRE.

En función de los niveles de arsénico detectados en agua subterránea en diferentes regiones de Argentina y de acuerdo con sus características geográficas, geológicas y climáticas, se ha propuesto considerar tres zonas:

Zona cordillerana: las áreas afectadas son numerosas pero están generalmente bien definidas, la dispersión a través de los cursos de agua superficial juega un papel importante. Dos ejemplos de aguas superficiales con concentraciones de arsénico mayores a 50 ppb son la cuenca de la Laguna Pozuelos en la provincia de Jujuy y la del Río Grande de San Juan.

En La Puna salteña, se presentan elevadas concentraciones de arsénico en las aguas termales de las Termas de Pompeya y de Antuco; y en aguas superficiales (ríos Tocomar y San

Antonio de Los Cobres). Esta situación se prolonga hacia el sur, en las provincias de Catamarca y La Rioja (Laguna de Mulas Muertas y Laguna Brava) y hasta el norte de la provincia de San Juan.

En regiones pericordilleranas, los elevados niveles de arsénico se localizan en las zonas de desagüe de las áreas cordilleranas. Las áreas características de esta zona son la llanura oriental de la provincia de Tucumán y el salar de Pipanaco en Catamarca. El sur de la llanura Tucumana forma parte de la cuenca hidrográfica del río Salí donde se encuentran gran cantidad de pozos surgentes. En muchos casos, las concentraciones de arsénico superan los 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$. El contenido de arsénico de las aguas subterráneas no es explicado por la recarga de los acuíferos, procedentes del río Salí y de los ríos que drenan las Sierras del Aconquija y Sierras del Sudoeste. En la zona sur de la cuenca, Galindo ha realizado estudios en agua superficial y subterránea, informando concentraciones de arsénico variables entre 1 y 41 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en agua superficial, 5 a 125 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en aguas subterráneas atermas y 21 a 75 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en aguas subterráneas termas. En la región estudiada, las concentraciones más elevadas se concentran hacia el este (área termal) y, en menor medida, en la zona sur. En la llanura tucumana, en el área de los Pereyra, estudios realizados por Nicolli en aguas subterráneas informan contenidos de As entre 12,2 y 1660 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en las aguas someras y entre 11,4 y 107 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en acuíferos profundos.

En Catamarca, las áreas donde se han hallado los mayores niveles de arsénico corresponden principalmente con las cuencas endorreicas de la provincia. En el Departamento Tinogasta se han informado concentraciones de arsénico superiores a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en la cuenca de la Laguna Verde y niveles menores de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, en la cuenca del río Abaucán-Colorado Salado. En la cuenca del Salar de Pipanaco, Departamento de Belén, se han registrado concentraciones de arsénico menores a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ mientras que en el Departamento de Pomán las concentraciones pueden superar los 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$. En las cuencas de los ríos y arroyos de la zona este (Departamentos El Alto y La Paz) se han registrado concentraciones de arsénico entre 50 y 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. En la cuenca del río del Valle correspondiente al Departamento Capital se han informado concentraciones menores a 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$, mientras que en el Departamento Capayán se registraron niveles mayores a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

La zona pampeana, limita al noroeste y al este por los ríos Bermejo y Paraná, y al oeste y al sur por los ríos Desaguadero y Colorado. En esta región, los niveles de arsénico en general disminuyen desde las áreas occidentales (este de Salta y oeste de Chaco, Santiago del Estero y Córdoba, sudeste de San Luis, y norte y centro de La Pampa) hacia las orientales, en el sentido del flujo del agua hacia el Océano Atlántico.

El arsénico predomina en acuíferos profundos en Santiago del Estero, Chaco, La Rioja y Salta, en acuíferos superficiales en el sudeste de la provincia de Córdoba, centro y norte de la provincia de Santa Fe, norte y sur de la provincia de Buenos Aires; norte y este de la provincia de La Pampa, Tucumán, San Juan y Mendoza.

En la región de la Patagonia los datos son escasos. En la provincia de Chubut, Sandali y Diez, monitorearon la concentración de arsénico en agua de consumo humano en la red pública de 27 localidades. En 25 localidades los resultados obtenidos estuvieron por debajo de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$, mientras que en las localidades Garayalde y Camarones, se obtuvieron concentraciones de 30 y 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente.

1.2.4.1.2. Contaminación con metales pesados

La bibliografía encontrada en este caso es menos abundante que en el caso del arsénico, ya que los sucesos de contaminación son espacio temporales. Por otro lado resulta difícil muchas veces el análisis de las muestras ambientales, debido a los bajos niveles de detección necesarios, por esta razón para estudiar la liberación de metales pesados a un determinado medio ambiente suelen utilizarse marcadores, como por ejemplo tejidos de peces, plumas de aves y sedimentos ya que los metales pesados tienden a acumularse en ellos.

A continuación se describen los casos encontrados en la bibliografía.

Seco Pon [29] llega a la conclusión de que la contaminación con plomo en la Patagonia podría no ser despreciable como se pensaba hasta el momento analizando la presencia de cromo, cadmio, cobre, hierro, níquel, zinc y plomo en las plumas de albatros negros. En el caso del resto de los metales los tenores encontrados están comprendidos en los niveles normales.

Pignata [30] encontró evidencias de contaminación antropogénica con níquel y otros metales en la zona central de la Argentina analizando la presencia de metales pesados en vegetales. El estudio fue realizado colectando numerosas muestras en una zona de 50000 km² en la parte central de la provincia de Córdoba y se llegó a la conclusión de que los elevados valores de cinc y cobre encontrados podrían estar vinculados a la utilización de agroquímicos.

En varios interesantes estudios, Marcovecchio [31, 32] y otros investigadores monitorearon la contaminación con mercurio en la costa bonaerense desde 1980 hasta el 2006. La investigación se llevó a cabo en las zonas de Mar Chiquita, bahía de Samborombón y Bahía Blanca y permitió evidenciar la contaminación con mercurio durante la década del '80, en los dos últimos sistemas estudiados. Los autores vincularon esta contaminación con la actividad del hombre en estas zonas, pero por otro lado se concluyó que a partir de la década del '90 las emisiones de mercurio han sido reducidas en una gran medida.

Motas [33] informa concentraciones incrementadas de metales en plumas de pingüinos en la zona antártica, lo cual representa una alerta importante, ya que esta área se creía hasta el momento libre de contaminación. Los autores encontraron niveles elevados de cromo, cobre y plomo en la isla Grand Georgia y de aluminio, manganeso e hierro en la isla Decepción. Estos niveles fueron atribuidos a las actividades humanas en la zona y al transporte de larga distancia de los contaminantes.

Farias [24] encontró niveles de arsénico, vanadio, cromo, hierro y bario superiores a los máximos permisibles para agua de consumo en un estudio realizado en la región pampeana. El estudio se llevó a cabo en un área de 50000 km²

El contenido de metales pesados es particularmente importante en el río Pilcomayo. En Misión La Paz (Salta) se encontraron altas concentraciones de plomo, arsénico, cobre, mercurio, zinc y plata [34].

En el río de La Plata, el mayor aporte de contaminación industrial está dada por los principales ingresos al sistema, principalmente por el Riachuelo y Berazategui, la zona con mayor cantidad de industrias y el mayor conglomerado urbano de la Argentina.

El cromo y el plomo presentan concentraciones máximas superiores a los límites establecidos por los niveles de referencia, disminuyendo su concentración transversalmente a

la costa, con incrementos en los ingresos al sistema. Sin embargo, el Instituto Argentino de Recursos Hídricos (IARH) propone, que dada la asociación de los metales pesados con el material en suspensión, una correcta caracterización de áreas críticas debe tener en cuenta un posible aumento de la concentración de metales asociada al material en suspensión y no solamente el aumento de la concentración del metal en solución [35].

Durante la década de los 80' el contenido de mercurio en sedimentos, material particulado en suspensión y especies comestibles de peces en el estuario de Bahía Blanca fue significativo [31].

Estos valores fueron estadísticamente mayores a los hallados durante las décadas precedentes y mayores ($p < 0,01$) a los correspondientes a las décadas de 1990 y 2000. El gran núcleo industrial situado en el margen norte de este estuario fue identificado como la principal fuente de este metal. Un programa de monitoreo permanente introducido a partir de 1986 ha demostrado que los niveles de mercurio han disminuido drásticamente desde entonces.

Según las investigaciones de Marcovecchio y Ferrer la concentración de mercurio en sedimentos superficiales alcanzó un nivel de 1700 ng.g^{-1} durante la década del 80' en el estuario de Bahía Blanca. Estos niveles fueron relacionados con el uso de esta zona para el vertido de efluentes industriales, así como a la proximidad de la antigua zona de vertido de residuos sólidos domiciliarios de la ciudad de Bahía.

En el caso de la laguna de Mar Chiquita la distribución de mercurio en los humedales ha mostrado una tendencia más estable que la descrita anteriormente para Bahía Blanca. Durante los últimos 20 años, no habiéndose encontrado variación significativa en los tejidos de las especies estudiadas.

Este hecho estaría probablemente relacionado a que dicho estuario no está afectado directamente a las fuentes de contaminación con mercurio como el área de Bahía Blanca.

Otros elementos contaminantes como bario, cromo, cobre, hierro, estroncio, vanadio y cinc, han sido encontrados como contaminantes naturales transitorios o permanentes en el agua freática asociada a los depósitos loésicos en las planicies de La Pampa [18-20, 24]. En algunos casos la concentración de estos elementos estuvo por encima de los valores recomendados para aguas de consumo.

1.2.4.2. ***Contaminación en América Latina***

En el alto río Paraguay (en Paraguay) se han encontrado metales pesados y pesticidas provocados por la actividad agrícola e industrial. En los puertos de Pilcomayo y Formosa, durante 1988 a 1995 se encontraron concentraciones de plomo, cromo, cadmio, hierro y mercurio que exceden los valores internacionales guía para la protección de la vida acuática [36]. Muestreos realizados en 1998 en el Parque Nacional Iguazú (río Iguazú) exhiben altas concentraciones de cadmio y plomo, excedentes a los valores de referencia.

El río Pilcomayo presenta una contaminación histórica con metales pesados de origen minero (Potosí, Bolivia). Los metales provenientes de las colas mineras son transportados principalmente a través del material particulado y la carga de limos transportada por el Río [37, 38].

Motas [33] concluye su interesante trabajo argumentando que no están del todo de acuerdo con la idea de un ecosistema antártico no contaminado. Los niveles de cromo, manganeso, cobre, selenio o plomo en plumas de pingüinos de varias áreas de estudio, tales como el Rey Jorge o Isla Decepción, son similares o incluso superiores a los niveles de estos elementos detectados en las plumas de otras aves marinas del hemisferio norte. A pesar de que estos resultados pueden estar relacionados con los fenómenos naturales (por ejemplo, el vulcanismo local) también podrían estar relacionados con la contaminación antropogénica.

1.2.4.3. *Contaminación en Francia [39]*

Debido a que parte de esta tesis se realizó en cooperación con la Université de Picardie Jules Verne (Amiens, Francia), resulta relevante la descripción de los informes bibliográficos sobre la contaminación con metales pesados en este país.

En la Figura 1-3 se muestra un mapa de las regiones Francesas más afectadas, tanto por metales como por otros contaminantes (hidrocarburos, solventes halogenados, etc).

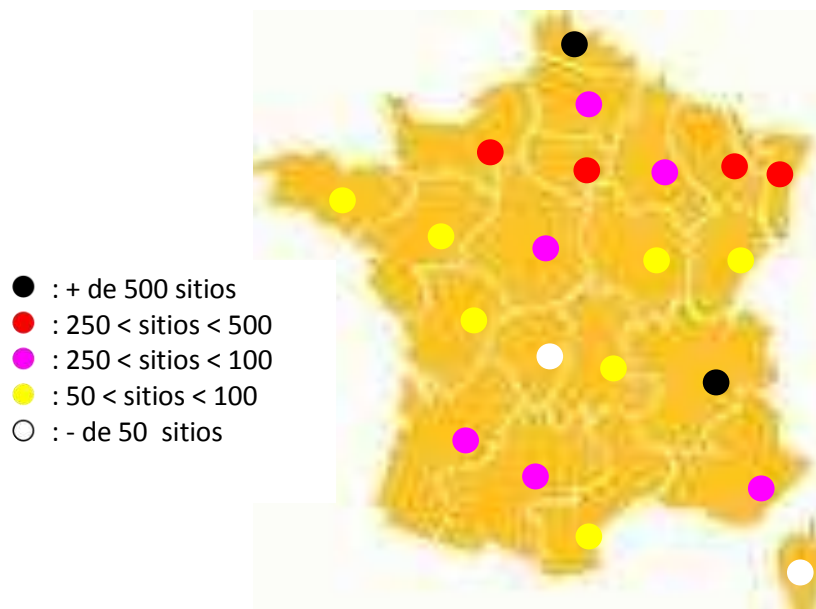


Figura 1-3. Contaminación de los suelos en Francia.

En total, más de 4.000 sitios son considerados contaminados (cifras de diciembre de 2007). Las zonas más afectadas son: Rhône-Alpes (14,1% de los sitios identificados), Nord-Pas de Calais (13,6%), Ile de France (9,9%), Lorraine (7, 5%) y Alsace (5%). Estas regiones corresponden principalmente a las zonas mineras antiguas, pero también a regiones altamente industrializadas, especialmente en industria pesada y química. Así mismo son zonas agrícolas desarrolladas. Es innegable de esta forma, la vinculación entre las actividades humanas y la contaminación hallada.

En lo que respecta a la contaminación de metales pesados (Figura 1-4), la mayoría de los sitios se ven afectados por plomo (18.1% de los sitios en la lista), seguido de cerca por cromo y cobre (15.9% y el 14.8% respectivamente). La contaminación con arsénico es muy grande (12.5%), mientras que poco más del 10% de los sitios mencionados están contaminados con níquel y cinc.

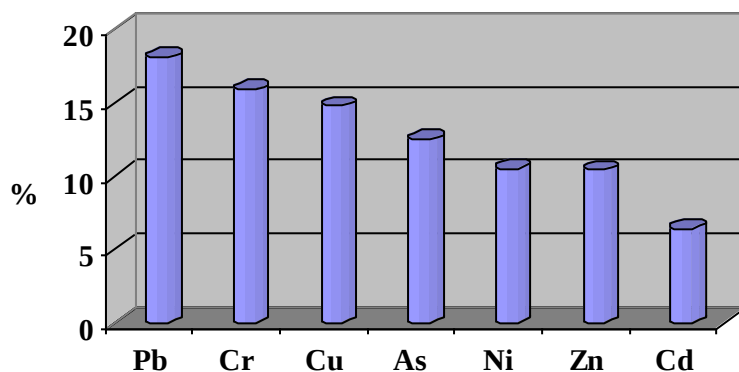


Figura 1-4. Proporción de sitios con informes de contaminación con metales pesados.

La contaminación de estos sitios no solamente afecta la salud y el medio ambiente, sino que también tiene implicaciones económicas. La tierra contaminada ya no puede ser explotada ni por la industria, ni por la agricultura ni siquiera para uso privado y generalmente se dejan como baldíos. Por tanto, es imperativo rehabilitar a estos sitios.

1.2.5. Valores de referencia para metales pesados

Existen diversos organismos tanto a nivel nacional como internacional que proveen valores de referencia para los niveles de metales pesados en aguas.

Metal pesado	CAA	Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable			US-EPA
		Protección de la biota acuática	Usos recreativos	Agua potable	
Antimonio	20				6
Aluminio	200				
Arsénico (total)	10	15	25	50	10
Cadmio	5	$e^{0,1208 \ln(\text{dureza}) - 7,311}$	7,5	3	5
Cinc	5000	$e^{1,1096 \ln(\text{dureza}) - 1,2963}$	7500	3000	
Cobre	1000	$e^{0,7625 \ln(\text{dureza}) - 1,6320}$	5000	2000	1300
Cromo	50	(CrVI) $2,5 e^{0,8285 \ln(\text{dureza}) - 0,0261}$	125	50	100
Manganeso	100			500	
Mercurio (total)	1	0,77	25	1	2
Níquel	20	$e^{0,6684 \ln(\text{dureza}) - 0,9119}$		20	
Plata	50			50	
Plomo	50	$e^{1,273 \ln(\text{dureza}) - 4,705}$	25	10	15
Talio					2

Tabla 1-2. Niveles máximos (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) para metales pesados establecidos por los organismos de aplicación.

Por un lado existen valores de referencia para la exposición a los tóxicos. El Código Alimentario Nacional Argentino en su capítulo XII establece niveles máximos para aguas de consumo. La Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable en su resolución 42/2006 establece niveles máximos de metales pesados entre otros contaminantes para diversos tipos de aguas. A nivel internacional, la agencia nacional de protección ambiental de USA (US-EPA) establece valores máximos para metales pesados (MCL). Los valores máximos para cada metal publicado por estos organismos son presentados en la Tabla 1-2.

En cuanto a la actividad industrial, los niveles máximos de vertido están legislados por los distintos organismos de aplicación provinciales y/o municipales. Para la ciudad de Buenos Aires, los niveles están establecidos en la Resolución Nro 001/07 de ACUMAR (Autoridad Cuenca Matanza Riachuelo) y se muestran en la Tabla 1-3.

Parámetro	Límite de descarga para		
	Colectora cloacal	Pluvial	Adsorción por suelo
Aluminio	5	2	1
Arsénico	0.5	0.5	0.1
Bario	2	2	1
Cadmio	0.1	0.1	-
Cinc	5	2	1
Cobalto	2	2	1
Cobre	2	1	-
Cr(VI)	0.2	0.2	-
Cr total	2	2	-
Manganeso	1	0.5	0.1
Mercurio	0.005	0.005	-
Níquel	2	2	2
Plomo	0.1	0.1	0.1
Selenio	0.1	0.1	-

Tabla 1-3. Valores máximos de vertido establecidos por ACUMAR. (-) significa menor al límite de detección de la técnica recomendada. Valores en mg.L⁻¹.

1.3. Tratamientos aplicables para la remoción de metales pesados

Existen varios tratamientos aplicables a la remediación de aguas y/o efluentes contaminados con metales pesados. El tratamiento de remediación adecuado en cada caso depende del metal a remover, su nivel de concentración y el tipo de agua (tipo de efluente, agua de consumo, etc).

Los principales métodos aplicables son:

1.3.1. **Precipitación**

La precipitación es uno de los métodos más usados en la industria [40], ya que es relativamente fácil de aplicar y económico. Los sólidos formados son usualmente separados por sedimentación o filtración, luego de lo cual se los reutiliza o descarta. Existen varios agentes químicos utilizados para precipitación.

1.3.1.1. ***Precipitación como hidróxido***

La precipitación como hidróxido es la más frecuentemente utilizada [41], debido a que la solubilidad de la mayoría de los metales es mínima en un rango de pH 8-11. Existen una gran variedad de reactivos alcalinos utilizados, siendo la cal (CaO) la más difundida debido a su bajo costo y fácil manipulación.

Como ejemplo de reducción en los niveles de metales pesados, el tratamiento de efluentes conteniendo cobre (II) con Ca(OH)_2 a pH=12 permite la reducción de concentración de 50 a 0,6 mg.L^{-1} .

En algunos casos se introduce una etapa de reducción previa a la precipitación. Así por ejemplo efluentes con Cr(VI) son tratados con sulfato ferroso reduciendo el cromo a Cr(III) y posteriormente tratados con Ca(OH)_2 , logrando una reducción de 30 a 0,01 mg.L^{-1} .

En otras ocasiones son agregados materiales floculantes o nucleantes con el objetivo de mejorar la eficiencia de la precipitación. Como ejemplo, en la precipitación con cal, pueden agregarse cenizas las cuales elevan significativamente la remoción de metales pesados debido a un incremento en el tamaño de partícula del precipitado. Así se logran reducciones en concentraciones iniciales de $\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr, Cu y Pb a 0,08, 0,15 y 0,03 mg.L^{-1} respectivamente.

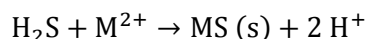
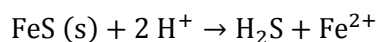
Los coagulantes más utilizados son alumbre, sales de hierro y polímeros orgánicos, los que aumentan la eficiencia de la precipitación [42].

A pesar de ser un procedimiento muy difundido, la precipitación con hidróxido tiene algunas desventajas. Por un lado se generan grandes volúmenes de residuos de baja densidad, los cuales son difíciles de disponer y pueden sufrir pérdida de agua. Por otro lado, los diferentes metales tienen pH de mínima solubilidad distintos y por lo tanto en el caso de mezclas se pueden generar problemas con la precipitación por hidróxido, ya que el pH ideal para un metal puede no ser adecuado para otro. Finalmente, cuando existen en el efluente agentes quelantes, estos suelen inhibir la precipitación del hidróxido metálico.

1.3.1.2. ***Precipitación como sulfuro***

La precipitación con sulfuro es también un procedimiento eficaz para el tratamiento de metales pesados. Una de las principales ventajas en la utilización de este agente precipitante, es que la solubilidad de los sulfuros es considerablemente menor que la de los hidróxidos y adicionalmente, los sulfuros no son anfóteros. Por lo tanto, el tratamiento con sulfuro puede lograr un alto grado de remoción de metal sobre un amplio rango de pH en comparación con la precipitación de hidróxido. Los Sulfuros así mismo, exhiben mejor espesamiento y características de deshidratación que los correspondientes lodos de hidróxidos metálicos.

Özverdi y Erdem [43] investigaron el mecanismo de eliminación de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} utilizando pirita y sulfuro de hierro sintético, llegando a la conclusión de que la remoción está gobernada por la precipitación química a pH bajo (<3) debido a la generación de H_2S , Ecuación 1-1.



Ecuación 1-1. Precipitación química con sulfuro de hierro.

Recientemente, se han propuesto nuevos procesos de precipitación con sulfuro desarrollados sobre la base de las bacterias reductoras de sulfato (SRB). Las SRB oxidan compuestos orgánicos simples en condiciones anaeróbicas reduciendo el sulfato a sulfuro de hidrógeno.



Ecuación 1-2. Generación de sulfuro de hidrógeno a partir de materia orgánica por bacteria reductoras de sulfato.

En un sistema interesante informado por Kousi [44], un flujo ascendente de efluente atraviesa un lecho fijo de SRB de forma de generar el sulfuro de hidrogeno *in-situ*. El sistema es usado para el tratamiento de altos niveles de cinc. Este reactor demostró ser eficiente para reducir completamente los sulfatos desde concentraciones iniciales de hasta 6000 mg.L^{-1} , derivando en la eliminación total de cinc soluble en concentraciones iniciales del orden de 400 mg.L^{-1} , además el sistema presenta la ventaja de la eliminación simultánea del carbono orgánico total (TOC) en el orden de 1500 mg.L^{-1} .

Sin embargo, hay peligros potenciales en el uso de los sulfuros. Como es sabido, en el medio ácido donde tiene lugar la precipitación de los metales pesados puede a menudo producirse el desprendimiento de gases tóxicos de H_2S . Es por lo tanto esencial, que este proceso sea realizado bajo condiciones controladas de pH. Por otra parte, los sulfuros metálicos tienden a formar precipitados coloidales que causan algunos problemas de separación, ya sea en los procesos de sedimentación o filtración.

1.3.1.3. ***Precipitación combinada con otros métodos***

En muchas ocasiones la precipitación química se utiliza combinada con otros procesos con el objetivo de mejorar su desempeño. Habitualmente se utiliza un segundo paso de filtración, lo que permite recuperar el metal pesado eliminado del efluente.

Una alternativa interesante es implementada en el tratamiento de los efluentes de la industria del rayon, en el cual se utiliza la precipitación química junto al método oxidativo electro-Fenton para remoción de cinc y la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) de los efluentes. Como resultado se obtiene remoción de Zn del 99% y una reducción de la DQO del 85% para efluentes con un rango de pH de 9-10 [45].

Debido a que los niveles de metales pesados remanentes en aguas tratadas mediante precipitación química no suelen ser muy bajos, algunos sistemas de tratamiento incluyen un paso posterior de intercambio iónico lo que permite una eliminación mucho más eficiente de los contaminantes.

1.3.1.4. **Precipitación con agentes quelantes**

Los procesos de precipitación química convencionales presentan ciertas limitaciones en el tratamiento de efluentes con metales pesados estabilizados en solución por agentes de coordinación. Como alternativa, muchas empresas utilizan precipitantes quelantes para remover los metales pesados de los sistemas acuosos. Existen productos comerciales ampliamente utilizados, de los cuales los más comunes son la trimercaptotriazina, el tiocarbonato de sodio o potasio y el dimetilditiocarbamato de sodio. Sin embargo, estos agentes precipitantes plantean demasiados riesgos ambientales para ser utilizados de forma segura y adicionalmente no son demasiado efectivos, ya que suelen no remover la totalidad de los metales. De esta manera hay una clara necesidad de nuevos y más eficaces precipitantes para lograr cumplir los requisitos establecidos.

Recientemente Blue [46] ha sintetizado un nuevo compuesto tiolico dianionico, el 1,3-benzenodiaminoetanotiol (BDET²⁻). El mismo puede precipitar efectivamente el mercurio en los lixiviados y drenajes ácidos de minas. Fu [47] empleó precipitantes de tipo ditiocarbamato supramoleculares en el tratamiento de aguas residuales conteniendo metales pesados complejados. Los resultados indicaron que los tratamientos podrían reducir eficazmente los metales pesados en las aguas residuales a niveles menores que 0,5 mg.L⁻¹.

La utilización de xantato como agente precipitante quelante también ha demostrado ser un método eficaz para la eliminación de metales pesados de aguas contaminadas. Por ejemplo el etilxantato de potasio es utilizado para eliminar iones de cobre de las aguas residuales en un amplio intervalo de concentraciones, desde 50 hasta 1000 mg.L⁻¹ reduciendo su nivel hasta los 3 mg.L⁻¹, valor aceptado por la US-EPA.

Un agente quelante muy interesante es el dipropilditiofosfato, el cual permite la remoción simultánea de plomo, cadmio, cobre y mercurio en niveles de 200 mg.L⁻¹ en un rango de pH de 3 a 6 hasta valores inferiores al mg.L⁻¹.

1.3.2. **Intercambio iónico**

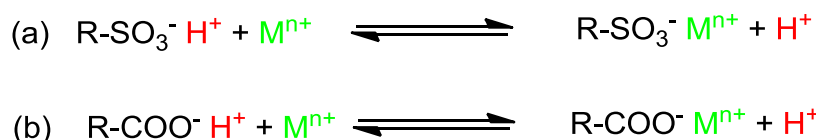
Los procesos de intercambio iónico son ampliamente usados para la remoción de metales pesados de efluentes acuosos, debido a que presentan numerosas ventajas como alta capacidad de tratamiento, elevada eficiencia y cinéticas veloces.

Existe una gran variedad de resinas de intercambio iónico en la actualidad, tanto sintéticas como naturales. Estos materiales son sólidos con la capacidad de intercambiar los iones que poseen ligados inicialmente por los metales disueltos en el líquido en contacto con él, sorbiendo de esta manera al metal. El mecanismo de interacción entre el sorbente (resina) y el sorbato (metal) es puramente electrostático, de esta manera para sorber cationes se utilizan resinas con cargas negativas unidas covalentemente y para sorber aniones se utilizan resinas con cargas positivas.

Las resinas para intercambio iónico son clasificadas como fuertes o débiles según su comportamiento con el pH. Los intercambiadores fuertes son aquellos cuya capacidad de intercambio no depende del pH del líquido en contacto, por ejemplo para el caso catiónico pueden ser sólidos con grupos sulfónicos (-SO₃⁻) unidos químicamente a un soporte sólido. Los intercambiadores catiónicos débiles generalmente tienen unidos grupos carboxilo (u otro

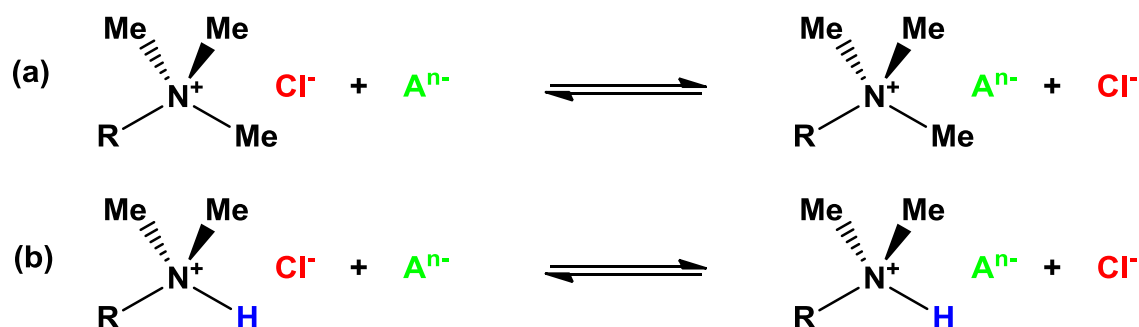
ácido débil). En estos grupos la afinidad por protón y consecuentemente su capacidad de intercambio depende del pH y por eso se los conoce como débiles.

El intercambio catiónico se utiliza para remoción de metales como Ce^{4+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} y cationes en general, el proceso de intercambio se modela de acuerdo a la mostrado en la Ecuación 1-3.



Ecuación 1-3. Proceso de intercambio catiónico fuerte (a) e intercambio catiónico débil (b). R simboliza el soporte sólido de la resina el cual esta funcionalizado con grupos cargados negativamente en su superficie. Estos grupos interaccionan electrostáticamente con cationes de forma que estos son ligados e intercambiados en forma dinámica.

El intercambio aniónico, puede utilizarse para remover especies tales como CrO_4^{2-} o AsO_3^- por ejemplo, y puede ser también débil o fuerte, el mismo se esquematiza en la Ecuación 1-4. Para los procesos de intercambio aniónico fuerte suelen utilizarse resinas con grupo amonio cuaternarios ligados covalentemente, mientras que para el intercambio débil se suelen utilizar grupos amino.



Ecuación 1-4. Proceso de intercambio aniónico fuerte (a) e intercambio aniónico débil (b). En el caso del intercambio débil, la capacidad de intercambio depende fuertemente del pH.

El mecanismo de interacción entre la resina y los iones en solución es puramente electrostático siendo la afinidad proporcional a la relación Carga/radio del ión. De esta forma los cationes con más carga son mayormente removidos de soluciones que los de carga menor, por ejemplo en una solución con cerio(IV), Fe(III), Pb(II) y Tl(I) la eficiencia de remoción seguirá el orden $\text{Ce}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Tl}^+$.

La capacidad de una determinada resina de intercambio para sorber metales pesados depende además de variables como pH, temperatura, concentración inicial del metal y tiempo de contacto.

Los soportes sólidos utilizados en resinas sintéticas suelen ser partículas de silica o materiales poliméricos, los cuales son funcionalizados por reacción química. Las resinas sólidas tienen un costo elevado por lo que no son demasiado empleadas para el tratamiento de agua.

Existen materiales naturales, mucho más económicos, con capacidad intercambiadora que se utilizan para este fin. Entre los intercambiadores naturales inorgánicos se encuentran las zeolitas y otros minerales silicoaluminosos. Existen además polímeros naturales con capacidad de intercambio catiónico utilizados para remoción de metales pesados.

Los materiales más ampliamente usados como intercambiadores son las zeolitas, cuya performance de remoción se resume en la Tabla 1-4.

Metal	Modo de operación	Conc. Inicial de metal (mg.L ⁻¹)	Capacidad de sorción (mEq.g ⁻¹)	Eficiencia de remoción (%)	Relación de fases (g.L ⁻¹)	pH óptimo	Ref
Pb ²⁺	Lecho fijo y batch	2100	0,21 - 1	-	20 – 40	4.0	[48]
Pb ²⁺	Batch	1040	-	55	20	4.0	[49]
Ni ²⁺	Batch	25	0,11	94	15	7.0	[50]
Zn ²⁺	Batch	65 – 660	2,2	100	25	5.0	[51]
Pb ²⁺	Batch	160 – 400	1,3	-	0,5 – 4.2	4.0	[52]

Tabla 1-4. Performance típica de materiales utilizados como intercambiadores para remoción de metales pesados.

Usualmente las resinas de intercambio pueden ser regeneradas, en el caso de las catiónicas, este trabajo puede llevarse a cabo utilizando soluciones con grandes cantidades de H⁺, Na⁺ o K⁺. Los cuales desplazan el metal ligado volviéndolo a solución, de esta manera pueden recuperarse por un lado los metales y por otro la resina para poder ser reutilizada.

1.3.3. Sorción

El número de tratamientos de este tipo ha ido creciendo en los últimos tiempos debido a su efectividad y relativamente bajo costo. El proceso de sorción, ofrece además flexibilidad en su operación y produce en muchos casos efluentes con muy baja concentración de metales. Así mismo el proceso de sorción es reversible sobre muchos materiales utilizados, lo que representa una ventaja para su utilización.

Los materiales más ampliamente utilizados como sorbentes se presentan a continuación:

1.3.3.1. Carbón activado

El carbón activado es utilizado con alta eficiencia en la remoción de metales pesados entre otros contaminantes. Su efectividad radica en su elevada área específica la cual deriva de un largo volumen de micro poros y estructura mesoporosa. La capacidad de sorción suele estar en el rango 0.45 – 0.55 mmol.g⁻¹ para metales divalentes como Cu²⁺ y Pb²⁺.

A pesar de su eficiencia, en la actualidad se están investigando materiales para su reemplazo ya que el carbón activado derivado de carbón mineral se ha transformado en una materia prima muy cara para estos fines. Una alternativa ensayada es la modificación de este material con aditivos como alginatos, ac. Tánico, magnesio o tensioactivos, dando materiales compuestos un poco más económicos e igualmente eficientes.

1.3.3.2. **Nanotubos de carbón**

Los nanotubos de carbono (CNT) son una variedad alotrópica de carbono, que se caracteriza por una nanoestructura de geometría cilíndrica. Su descubrimiento data de 1991 [53] y desde entonces han despertado una enorme curiosidad por parte de la comunidad científica, encontrándose numerosísimas aplicaciones incluyendo la remoción de metales pesados.

Tipo de nano tubo utilizado	Metal	Capacidad de sorción (mmol.g ⁻¹)	Condiciones utilizadas	Ref
MWCNT modificados con 8-hidroxiquinolina	Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺ Zn ²⁺	0,0012 0,0004 0,0003 0,0011	Relación de fases = 12,5 g.L ⁻¹ , Conc. Ini = 0,5 mg.L ⁻¹ , tiempo de contacto 2 h bajo agitación. Trabajo con aguas reales.	[54]
CNT / Carbón activado granular	Cu ²⁺ Ni ²⁺ Pb ²⁺	0,025 0,023 0,0012	Relación de fases = 1 g.L ⁻¹ (óptima), pH = 6, Conc. Ini = 2,5 mg.L ⁻¹ ,	[55]
MWCNT funcionalizados con grupos COOH	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺	0,16 0,38 0,21	Tiempo de contacto = 100 min, Conc. Ini = = 15 - 60 mg.L ⁻¹ .	[56]
CNT oxidados	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺	0,30 0,440 0,098	Relación de fases = 1 g.L ⁻¹ , pH = 5,0, Conc. Ini = 15 - 60 mg.L ⁻¹ , pH = 7	[57]
MWCNT acidificados	Pb ²⁺	0,41	MWCNT acidificados durante 6h [Pb] _{ini} = 50 mg.L ⁻¹	[58]
MWCNT / óxido de hierro	Ni ²⁺ Zr ²⁺	0,16 ¿?	Relación de fases = 0,75 g.L ⁻¹ [Ni] _{ini} = 60 mg.L ⁻¹	[59]
SWCNT	Pb ²⁺	0,49	pH = 5, [Pb] _{ini} = 40 mg.L ⁻¹ , tiempo de contacto 80 min bajo agitación	[60]
MWCNT oxidados	Cd ²⁺	0,23	Ultrasonicación durante 45 min	[61]
MWCNT oxidados	Cr(VI)	0,083	[Cr] _{ini} = 100 µg.L ⁻¹ , Relación de fases = 1 g.L ⁻¹ , pH = 2,5	[62]
SWCNT / alginato de calcio	Cu ²⁺	1,07	pH = 5, T = 25°C	[63]
MWCNT SWCNT oxidados	Ni ²⁺	0,307 0,92	Relación de fases = 0,2 g.L ⁻¹ , pH = 6	[64]

Tabla 1-5. Informes bibliográficos de utilización de NCT para remoción de metales pesados.

Dependiendo de su estructura los CNT pueden clasificarse en nanotubos de pared única (SWCNT) o nanotubos de paredes múltiples (MWCNT) en los cuales existen cilindros de nanotubos concéntricos.

La capacidad de sorción de los CNT por si mismos no es demasiado grande, Debido a esto se busca mejorar sus aptitudes como sorbentes de metales pesados introduciendo modificaciones químicas. La más popular de ellas es la oxidación mediante HNO_3 , NaClO o KMnO_4 en la que se introducen grupos carboxilos y otras funciones oxigenadas capaces de intercambiar o coordinar metales pesados.

En un interesante informe, Pillay [65] demuestra la capacidad de los CNT oxidados para la remoción de Cr(VI) a niveles de concentración muy pequeños ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$).

En la Tabla 1-5 se resumen los informes bibliográficos de utilización de NCT para el tratamiento de aguas con metales pesados.

1.3.3.3. *Sorbentes de bajo costo (LCS)*

El carbón activado ha sido ampliamente propuesto como sorbente para metales pesados, sin embargo presenta la desventaja de ser relativamente caro. De esta manera la búsqueda de nuevos sorbentes económicos y de fácil accesibilidad ha sido atractiva para la comunidad científica en los últimos 15 años. Cientos de publicaciones proponen la utilización de desechos agroindustriales, subproductos industriales y materiales naturales entre otros como sorbentes para metales pesados.

Existen en la literatura varias recopilaciones sobre la utilización LCS para la remoción de metales pesados de efluentes acuosos. Sud [66], hace una revisión exhaustiva de las aplicaciones de residuos agroindustriales. Babel and Kurniawan [67], listan los informes de utilización de LCS para la remoción de metales pesados en aguas contaminadas.

Bhattacharyya [68], lista las aplicaciones medioambientales de la Caolinita.

En la Tabla 1-6, se resumen los más relevantes sorbentes de bajo costo encontrados en bibliografía.

Sorbente	Metal	Capacidad de sorción (mg.g^{-1})	Eficiencia de remoción (%)	Ref
Salvado de arroz	Cu^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+} Zn^{2+}	-	> 80%	[69]
Aserrín de Pino	Cu^{2+} Pb^{2+}	-	96% 98%	[70]
Aserrín de arce	Cu^{2+} Pb^{2+}	-	90% 80%	[71]
<i>Eichhornia crassipes</i> (planta acuática)	Co^{2+} Cd^{2+}	-	70% - 80%	[72]

Sorbente	Metal	Capacidad de sorción (mg.g ⁻¹)	Eficiencia de remoción (%)	Ref
	Pb ²⁺ Zn ²⁺			
Residuos de hoja de Té	Pb ²⁺ Zn ²⁺ Ni ²⁺ Fe ²⁺	-	73% - 92%	[73]
Cascara de <i>Oriza sativa</i>	Pb ²⁺	-	98%	[74]
Desecho agroindustrial de cascara de poroto negro	Pb ²⁺	-	93%	[75]
Biomasa rosa tratada con NaOH	Pb ²⁺ Zn ²⁺	-	75%	[76]
Salvado de trigo	Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺ Hg ²⁺ Ni ²⁺ Cr ⁶⁺	-	> 80% (salvo para níquel)	[77]
Aserrín de Alamo	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Zn ²⁺	-	-	[78]
Caña de azúcar modificada con anhídrido succínico	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Zn ²⁺	-	> 80%	[79]
Quitosano	Ni ²⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺	0,041 0,079 0,257 0,265 0,076	-	[80]

Tabla 1-6. Performance de los sorbentes de bajo costos informados en bibliografía.

1.3.3.4. **Biosorbentes**

La biosorción de metales es un proceso relativamente más moderno y ha demostrado ser altamente eficiente. Entre las ventajas de esta técnica se encuentran su alta eficiencia y el bajo costo [81]. A diferencia de otros métodos de tratamiento, la biosorción permite reducir la concentración de metales pesados de líquidos con concentraciones iniciales muy pequeñas de los mismos, usualmente en el entorno de ppb / ppm.

El término “biosorción” se utiliza para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basada en las propiedades de ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas de acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos como: adsorción física, complejación, intercambio iónico, interacción electrostática, microprecipitación, etc. Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, el término “bioacumulación” se utiliza para describir un proceso activo, donde la eliminación del metal pesado requiere la actividad metabólica de un organismo vivo. Varios investigadores han realizado comparaciones entre biosorciones y bioacumulaciones utilizando la misma biomasa, entre estos trabajos se destacan los de Fernández Cirrelli y Miretzky [82, 83].

Muchos autores se refieren directamente a biosorción indistintamente para hacer mención tanto a la biosorción como a la bioacumulación, en la Tabla 1-7 se presentan las características de cada una [84].

Biosorción	Bioacumulación
Ventajas	
Independiente del crecimiento. No necesita nutrientes, no tiene limitaciones de toxicidad. Es rápida y eficiente, la biomasa se comporta como adsorbente. En muchos casos los metales pueden ser liberados o recuperados fácilmente.	La actividad metabólica puede ser capaz de lograr cambios en los estados de valencia o degradar organometálicos. El sistema se auto restablece debido al crecimiento. Se pueden mejorar las cepas por manipulación genética.
Desventajas	
Rápida saturación. El secuestro de metales depende muy fuertemente del pH. No puede alterarse el estado de valencia del metal.	En la mayoría de los casos, solo se pueden tratar efluentes con bajas concentraciones de metales, ya que de otra forma hay un efecto tóxico sobre la cepa. Se necesitan nutrientes para el crecimiento, luz en el caso de vegetales. La recuperación de los metales es difícil sin destruir la biomasa. La modelización del proceso es compleja.

Tabla 1-7. Características comparativas de la biosorción y la bioacumulación.

Los biosorbentes derivan mayormente de tres fuentes [85]: 1) biomasa muerta, tales como corteza, lignina, krill, etc. 2) biomasa de algas. 3) biomasa microbiana, por ejemplo, las bacterias, los hongos y las levaduras.

La sorción de los metales pesados por estos sorbentes puede comprenderse analizando los componentes celulares de los organismos de los que derivan [81]. Los microbios presentan fundamentalmente 2 tipos de células, las procariotas y las eucariotas. Las procariotas son células con una estructura mucho más sencilla y su característica principal es la ausencia de la

membrana nuclear. Por su parte las células eucariotas tienen una membrana nuclear bien definida y varias organelas. Algas, hongos y protozoos son eucariotas, mientras que bacterias y arqueas son procariotas. Más allá de la diferencia en la complejidad estructural, ambos tipos de células son similares a nivel bioquímico, sin embargo las macromoléculas que las conforman sí presentan diferencias, sobre todo a nivel de la pared celular.

En la Tabla 1-8, se presentan las macromoléculas de pared celular más importantes en los diferentes tipos de microorganismos utilizados para la remoción de metales pesados y se los compara con los de las plantas.

Bacterias		Hongos	Algas	Plantas
Gram positivos:				
Peptidoglicano	Gram negativos:			
Polisacáridos	Ac. Lipoteicoico.	Quitina.	Celulosas y otros	Celulosa.
Ac. Teicoico	Lipoproteínas	Glicanos.	polisacáridos,	Hemicelulosas
Ribitol	Porinas	Proteínas.	especialmente	Lignina.
Glicerol	Fosfolípidos	Alginato	sulfatados.	Proteínas
Peptidoglicolipidos	Proteínas		Glicoproteínas.	estructurales (<5%)
Ac. Teicuronicos.	Peptidoglicano		Ac. Algínico.	
Glicolipidos				

Tabla 1-8. Principales componentes de pared celular de biomasa utilizados para remoción de metales pesados.

La biosorción de metales por parte de la biomasa depende principalmente de los componentes de la célula, especialmente a través de la superficie celular y la estructura espacial de la pared celular. Los peptidoglicanos, los ácidos teicoicos y los ácidos lipoteicoicos son componentes químicos importantes de estructuras superficiales de bacterianas. Varios polisacáridos, que incluyen celulosa, quitina, alginato, glicanos, etc, existentes en los hongos o las paredes celulares de las algas, desempeñan un papel muy importante en la unión de los metales. Diversas proteínas también han sido propuestas como sitios de unión al metal para ciertos tipos de biomasa. Se han encontrado algunos grupos funcionales capaces de unirse a iones metálicos, especialmente grupo carboxilo. Existe además en bibliografía, evidencia de que grupos funcionales con O-, N-, S- o grupos que contienen P participan directamente en la unión a ciertos metales.

Diferentes formas de material vegetal no vivo de bajo costo, tales como cáscaras de papa, aserrín, cáscara de huevo, cáscaras de semillas, los geles de pectina de remolacha azucarera y cáscaras de cítricos entre otros, han sido ampliamente investigados como potenciales biosorbentes para metales pesados.

Las algas, biomasa natural renovable prolifera por doquier y en abundancia en las zonas litorales ha atraído la atención de muchos investigadores, para su utilización como nuevos adsorbentes para adsorber iones metálicos. Existen varias ventajas en la aplicación de algas como biosorbente las que incluyen la amplia disponibilidad, bajo costo, alta capacidad de absorción de metal y la calidad razonablemente constante.

En la Tabla 1-9, se resumen los informes de bibliografía sobre la utilización de algas para la remoción de metales pesados.

Alga	Metal	Capacidad de sorción (mmol.g ⁻¹)
<i>Ascophyllum nodosum (M)</i>	Cd	0,338-1,913
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Ni	1,346-2,316
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Pb	1,313-2,307
<i>Chaetomorpha linum (V)</i>	Cd	0,48
<i>Chlorella miniata (V)</i>	Cu	0,366
<i>Chlorella miniata</i>	Ni	0,237
<i>Chlorella vulgaris (V)</i>	Cd	0,3
<i>Chlorella vulgaris</i>	Ni	0,205-1,017
<i>Chlorella vulgaris</i>	Pb	0,47
<i>Chlorella vulgaris</i>	Zn	0,37
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cr(VI)	0,534-1,525
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cu	0,254-0,758
<i>Chlorella vulgaris</i>	Fe(III)	0,439
<i>Cladophora glomerata (V)</i>	Pb	0,355
<i>Chondrus crispus (R)</i>	Ni	0,443
<i>Chondrus crispus</i>	Pb	0,941
<i>Codium fragile (V)</i>	Cd	0,0827
<i>Codium taylori (V)</i>	Ni	0,099
<i>Codium taylori</i>	Pb	1,815
<i>Corallina officinalis (R)</i>	Cd	0,2642
<i>Fucus vesiculosus (M)</i>	Cd	0,649
<i>Fucus vesiculosus</i>	Ni	0,392
<i>Fucus vesiculosus</i>	Pb	1,105-2,896
<i>Galaxaura marginata (R)</i>	Ni	0,187
<i>Galaxaura marginata</i>	Pb	0,121
<i>Gracilaria corticata (R)</i>	Pb	0,2017-0,2605
<i>Gracilaria edulis (R)</i>	Cd	0,24
<i>Gracilaria Salicornia (R)</i>	Cd	0,16
<i>Padina sp.(M)</i>	Cd	0,53

Alga	Metal	Capacidad de sorción (mmol.g ⁻¹)
<i>Padina gymnospora (M)</i>	Ni	0,17
<i>Padina gymnospora</i>	Pb	0,314
<i>Padina tetrastomatica (M)</i>	Pb	1,049
<i>Padina tetrastomatica</i>	Cd	0,53
<i>Polysiphonia violacea (R)</i>	Pb	0,4923
<i>Porphira columbina (R)</i>	Cd	0,4048
<i>Sargassum sp. (M)</i>	Cd	1,4
<i>Sargassum sp.</i>	Cr(VI)	1,30-1,3257
<i>Sargassum sp.</i>	Cu	1,08
<i>Sargassum baccularia (M)</i>	Cd	0,74
<i>Sargassum fluitans (M)</i>	Ni	0,409
<i>Sargassum fluitans</i>	Pb	1,594
<i>Sargassum hystrix (M)</i>	Pb	1,3755
<i>Sargassum natans (M)</i>	Cd	1,174
<i>Sargassum natans</i>	Ni	0,409
<i>Sargassum natans</i>	Pb	1,1487-1,221
<i>Sargassum siliquosum (M)</i>	Cd	0,73
<i>Sargassum vulgare (M)</i>	Ni	0,085
<i>Sargassum vulgare</i>	Pb	1,1
<i>Scenedesmus obliquus (V)</i>	Cu	0,524
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Ni	0,5145
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Cr(VI)	1,131
<i>Ulva lactuca (V)</i>	Pb	0,61
<i>Undaria pinnatifida (M)</i>	Pb	1,945

Tabla 1-9. Informes bibliográficos sobre la utilización de algas sin tratamiento previo para la remoción de metales pesados. Tomado de Romera [86]. (R) Rojo, (V) Verde y (M) Marrón

La remoción de metales pesados utilizando cepas bacterianas ha demostrado poseer una elevada eficiencia. Las publicaciones más recientes proponen la utilización de *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* y *Pseudomona aeruginosa* entre otras como agentes de remoción. Un listado de las últimas publicaciones se muestra en la Tabla 1-10.

Especie Bacteriana	Metal	Capacidad (mmol.g ⁻¹)	Referencia
<i>Bacillus Sp</i>	Pb ²⁺	0,44	[87]
	Cu ²⁺	0,26	
<i>Bacillus firmus</i>	Pb ²⁺	2,25	[88]
<i>Enterobacter sp.</i>	Pb ²⁺	0,25	[89]
	Cu ²⁺	6,00	
	Cd ²⁺	0,41	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Pb ²⁺	0,003	[90]
<i>Pseudomonas putida</i>	Pb ²⁺	1,31	[91]
<i>Pseudomonas putida</i>	Pb ²⁺	0,27	[92]
	Zn ²⁺	0,11	
	Cu ²⁺	0,10	
	Cd ²⁺	0,07	
<i>Streptomyces rimosus</i>	Pb ²⁺	0,65	[93-95]
	Cd ²⁺	0,58	
<i>Pseudomonas putida</i>	Zn ²⁺	0,27	[96]
	Cu ²⁺	0,25	
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Zn ²⁺	2,63	[97]
	Cu ²⁺	0,63	
<i>Pseudomonas sp.</i>	Cd ²⁺	2,47	[98]
<i>Staphylococcus xylosus</i>	Cd ²⁺	2,22	

Tabla 1-10. Remoción de metales pesados utilizando cepas bacterianas.

Los hongos y las levaduras son fáciles de cultivar. Adicionalmente, producen altos rendimientos de biomasa y pueden ser manipulados genéticamente y morfológicamente. Los hongos para tratamiento de efluentes con metales pesados más difundidos en la literatura corresponden a las familias: *Aspergillus niger*, *Arrhizus Rhizopus*, etc. Hay una serie de informes relacionados con la eliminación de metales pesados a partir de biomasa tratada, por ejemplo con NaOH en los cuales la capacidad de remoción se ve incrementada. En la Tabla 1-11, se muestran diferentes estrategias para la utilización de la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, una de las más utilizadas para el tratamiento de metales pesados. En la Tabla 1-12, se resumen las últimas publicaciones sobre la utilización de hongos.

Forma del sorbente de levadura	Metal	Capacidad (mmol.g ⁻¹)	Referencia
Residuos de panadería tratados con etanol	Pb ²⁺	0,085	[99]
	Cd ²⁺	0,14	
Células libres suspendidas en soluciones de cultivo	Cd ²⁺	0,13-0,18	[100]
Levadura proveniente de industrias del ramo desactivadas por protonación	Cd ²⁺	0,088-0,77	[101]
Levadura secas a 100 grados	Ni ²⁺	0,28	[102]

Tabla 1-11. Formas de utilización de la levaduras *Saccharomyces cerevisiae*.

Especie de Hongo	Metal	Capacidad (mmol.g ⁻¹)	Referencia
<i>Penicillium canescens</i>	Pb ²⁺	1,02	[103]
	Cd ²⁺	0,91	
	Hg ²⁺	0,27	
	As(III)	0,35	
<i>Penicillium chrysogenum</i> Inmovilizado	Ni ²⁺	1,41	[104]
	Ni ²⁺	0,95	
<i>Penicillium chrysogenum</i> (Modificado)	Cd ²⁺	1,86	[105, 106]
	Cu ²⁺	1,70	
	Cu ²⁺	1,45	
	Ni ²⁺	0,95	
	Pb ²⁺	0,98	
<i>Penicillium purpurogenum</i>	Cd ²⁺	0,97	[107]
	Pb ²⁺	1,21	
	Hg ²⁺	0,35	
	As	0,47	
<i>Aspergillus niger</i> (tratado con NaOH)	Cu ²⁺	0,45	[108]
	Pb ²⁺	0,16	
<i>Aspergillus niger</i>	Pb ²⁺	0,45	[109]
<i>Aspergillus niger</i>	Cu ²⁺	0,05	[110]
<i>Aspergillus niger</i>	Cd ²⁺	¿?	[111]

Tabla 1-12. Utilización de hongos para la remoción de metales pesados.

Como ventajas de los Biosorbentes puede mencionarse que se los encuentra ampliamente distribuidos en la naturaleza y en consecuencia son fácilmente obtenibles, de bajo costo y rápida adsorción.

Han existido varios intentos de comercialización de biosorbentes de variadas fuentes, los primeros aparecieron en la década del 1980 y se sucedieron hasta entrados los 2000 [112].

Algunos de los productos comerciales se listan a continuación:

AlgaSORB™ producido a partir de *Chlorella Vulagaris*, producido por la empresa Bio-recovery Systems en EEUU. En este producto la biomasa se encuentra inmovilizada en silica o geles de poliacrilamida y su hoja de datos indica que es efectiva para remoción de metales desde 1 a 100 mg.L⁻¹ garantizando un nivel residual menor a 1.

AMT-BIOCLAIM™ es producido a partir de *bacillus subtilis* por la empresa Visa Tech Ltd. El biosorbente es producido por tratamiento alcalino de la biomasa y posterior inmovilización en esferas porosas polietilenimina y glutaraldehido. La hoja de datos del producto indica excelentes capacidades de sorción como por ejemplo: Pb: 2,9 mmol.g⁻¹, Cu 2,1 mmol.g⁻¹ y Cd 1,9 mmol.g⁻¹. Teniendo a su vez una eficiencia de remoción superior al 99%.

BIO-FIX™ preparado por inmovilización de biomasa de diferentes fuentes como algas, hongos y levaduras inmovilizadas en una polisulfona rígida. La ventaja principal de este producto es la selectividad de sorción de los metales pesados frente a metales alcalinos y alcalinos térreos.

La empresa BV Sorbex en Canada desarrollo y produjo una serie de biosorbentes basados en diferentes tipos de biomasa, con ventajas como: amplio rango de utilización tanto en pH como concentración inicial de metal, la sorción no se afecta por iones Ca²⁺ o Mg²⁺, como así tampoco por la presencia de moléculas orgánicas en el efluente.

Estas empresas, a su vez proveyeron o proveen, reactores de sorción capaces de operar hasta 100 m³.h⁻¹.

En líneas generales estos intentos de comercialización no han sido mayormente exitosos, debido en parte a las siguientes limitaciones: (1) escasa versatilidad y flexibilidad para una amplia gama de condiciones, (2) pobre robustez, (3) limitada selectividad para metales pesados sobre otros elementos, (4) la baja capacidad para reducir la concentración de metal a un muy bajo nivel, tales como estándares de agua potable, (5) relación de costos en comparación con procesos alternativos.

El campo de investigación en este tipo de materiales se encuentra aún abierto según autores como Volesky y la búsqueda de nuevos biosorbentes debería dirigirse en el sentido de solucionar estas falencias.

1.3.4. Filtración por membrana

La remoción de metales pesados por filtración es atractiva debido a la sencillez de utilización y relativamente baja infraestructura necesaria. Existen diferentes estrategias para la filtración por membrana entre las que se encuentran la ultrafiltración, la osmosis inversa y la nanofiltración.

1.3.4.1. Ultrafiltración

Esta técnica se utiliza para remover material coloidal y/o disuelto de diversos líquidos. La ultrafiltración se opera a una baja diferencia de presión transmembrana, siendo el tamaño de poro de estas membranas relativamente grande y en consecuencia no apto para retener

solvatos de iones metálicos en solución. De esta manera, los metales pesados atraviesan normalmente este tipo de membrana. Con el objetivo de aplicar esta técnica a la remoción de metales, se han propuesto técnicas conocidas como ultrafiltración realizada por micelas (MEUF) y ultrafiltración realizada por polímeros (PEUF).

La técnica de MEUF fue introducida en los años 1980 para remoción de contaminantes orgánicos como por ejemplo fenoles de aguas residuales [113]. Más recientemente ha encontrado una interesante aplicación en la remoción de metales pesados. La separación de los contaminantes está basada en el agregado de agentes tensioactivos al efluente.

En MEUF, se añade el tensioactivo a la corriente acuosa que contiene el/los contaminante/s por encima de su concentración micelar crítica (CMC). En estas condiciones, las moléculas de tensioactivo se agregan formando micelas cuyo tamaño es relativamente grande. Si las cabezas hidrofílicas de los tensioactivos son capaces mediante algún mecanismo (coordinación, interacción electrostática, etc) de ligar metales, estos son retenidos utilizando una membrana con tamaño de poro menor al radio hidrodinámico de la micela.

En el mecanismo de MEUF es de vital importancia la concentración micelar crítica del tensioactivo, ya que la formación de micelas ocurre solamente por encima de ese umbral de concentración (Ver sección 2.1.1). El número de agregación de las micelas es dependiente del tensioactivo utilizado. Los tensioactivos no iónicos normalmente constituyen grupos de 10^3 o más moléculas, mientras que los tensioactivos iónicos generalmente sólo logran crear grupos de $\approx 10^2$ moléculas, debido a que sus cargas crean repulsiones electrostáticas entre sus cabezas polares que tienden a romper los agregados.

La solubilización de solutos en las micelas se produce en alguno de los siguientes cuatro sitios: en la interfase agua - micela, en los grupos de la cabeza hidrofílica, en la capa de límite de la micela y en el núcleo hidrofóbico interno de la micela. La capa límite de las micelas se encuentra entre los grupos hidrófilos y los primeros átomos de carbono de los grupos hidrófobos que comprenden el núcleo externo del interior de las micelas.

El sitio de unión de un determinado soluto a micelas de tensioactivos depende de cómo ésta molécula interactúe con la micela. El mecanismo de unión del soluto dependerá de naturaleza, si es iónico, hidrofóbico, anfifílico, tiene capacidad de formar complejos, etc. La estrategia más buscada en MEUF para remover cationes metálicos es la utilización de tensioactivos aniónicos de forma de buscar una interacción electrostática entre estos grupos de carga opuesta. De esta manera unos de los tensioactivos más propuestos para MEUF de cationes es el SDS.

La eficiencia de remoción por esta técnica depende de la naturaleza química del contaminante y el tensioactivo, de sus concentraciones, del pH de la solución, de la fuerza iónica, y de los parámetros operacionales de la membrana.

Una de las desventajas de MEUF en la actualidad, es la falta de especificidad sobre los metales contaminantes. En la mayoría de los casos la estrategia buscada es la interacción electrostática entre el contaminante y el tensioactivo en la micela. El potencial de interacción es de esta manera proporcional a la relación carga/radio y si bien muchos contaminantes son divalentes, muchas veces se encuentran en concentraciones menores a otras especies iónicas

en el efluente las que compiten por el tensioactivo. Resta aun un buen campo de investigación en la búsqueda de tensioactivos que presenten elevada selectividad sobre los contaminantes.

La ultrafiltración realizada por polímeros (PEUF) ha sido propuesta también como una técnica para la remoción de iones metálicos de efluentes acuosos. PEUF utiliza polímeros solubles en agua, capaces de formar aductos con iones metálicos para dar macromoléculas con tamaños mayores al peso molecular de corte de las membranas de filtración.

Una vez separados de la corriente de líquido, este aducto puede ser tratado de forma de recuperar el polímero para posteriores tratamientos.

Uno de los principales objetivos de los desarrollos en PEUF es encontrar polímeros capaces de coordinar iones metálicos. Polímeros con grupos quelantes como el ácido poliacrílico (PAA), la polietilenimina (PEI) y los ácidos húmicos han sido ensayados para lograr una separación selectiva y recuperación de contaminantes.

Tipo de ultrafiltración	Membrana	Agente de remoción	Metal	Conc. Inicial (mg.L ⁻¹)	pH de trabajo	Ef de remoción (%)	Ref
MEUF	Cerámica	Ac. Docecil bencensulfónico / dodecilamina	Pb ²⁺ AsO ₄ ⁻	4 - 8	7.4	> 99 19	[114]
MEUF	Polisulfona	SDS	Cd ²⁺ Zn ²⁺	50	-	92 – 98	[115]
MEUF	Celulosa regenerada	SDS	Cd ²⁺ Zn ²⁺	30 – 60	-	99	[113]
MEUF	Policarbonato	Lauril éter sulfato de sodio	Ni ²⁺	11	7	99	[116]
PEUF	Polietersulfona	PEI	Cu ²⁺ Ni ²⁺	50	> 6	94 100	[117]
PEUF	Polietersulfona	Carboxi metil celulosa	Cu ²⁺ Cr ³⁺ Ni ²⁺	10	7	>97	[118]
PEUF	AMICON 8400	PEI	Cr ³⁺ Cr(VI)	5 – 50	5 – 7	82 – 100	[119]
PEUF	Cerámica	PAA	Cu ²⁺	160	5.5	99	[120]
PEUF	polisulfona	Poli acrilato de amonio	Cd ²⁺	112	6	99	[121]

Tabla 1-13. Informes bibliográficos sobre utilización de MEUF y PEUF para la remoción de contaminantes catiónicos.

La eficiencia de remoción en PEUF y MEUF, es influenciada por la naturaleza del contaminante y el polímero, la relación de concentraciones, el pH y la existencia de otros iones en solución.

La utilización de PEUF presenta ciertas ventajas como una alta eficiencia, alta selectividad y capacidad de recuperación de los metales. Existen diversas publicaciones sobre aplicaciones PEUF, varias de las cuales se muestran en la Tabla 1-13. No obstante estas ventajas y los trabajos académicos presentados, PEUF no es utilizado significativamente en la industria.

1.3.4.2. ***Osmosis inversa***

En la actualidad la osmosis inversa (RO) es el procedimiento de desalinización más ampliamente utilizado en el mundo [122]. La cantidad de agua tratada alcanzó a los $6 \cdot 10^7$ m³.dia⁻¹ y se prevé que superará los 100 millones de m³.dia⁻¹ en 2020. La capacidad de la osmosis inversa supera el 20% de la capacidad de desalinización global.

La osmosis es un fenómeno natural en el cual el agua es capaz de atravesar una membrana semipermeable, desde una solución de baja salinidad a una solución más concentrada contenida del otro lado de la membrana, mientras que los solutos no pueden atravesarla. En este fenómeno se genera una diferencia de presión en favor de la cámara que contiene la solución de mayor concentración conocida como presión osmótica.

En el proceso de osmosis inversa, se aplica una presión mayor a la presión osmótica en la cámara que contiene la solución concentrada de forma que el agua es obligada a pasar a la cámara que contiene la menor concentración y de esta forma el agua se purifica. En los equipos de purificación de agua comerciales, se incluyen varias etapas de osmosis inversa, las cuales van reduciendo paulatinamente la concentración de solutos.

Una de las desventajas de la osmosis inversa, es su falta de especificidad ya que la mayoría de las membranas retienen los contaminantes pero además retienen el resto de los solutos en solución. Aunque existen varios desarrollos de membranas con cierta selectividad para algunos tóxicos, su difusión es pequeña aun. Existen además varios intentos para mejorar su selectividad mediante el agregado de aditivos químicos, como por ejemplo agentes quelantes.

La otra desventaja es el elevado consumo eléctrico que se requiere para su aplicación.

En la Tabla 1-14, se resumen informes bibliográficos sobre la utilización de Osmosis Inversa para la remoción de metales pesados.

1.3.4.3. ***Nanofiltración***

La Nanofiltración (NF) es un proceso intermedio entre la ultrafiltración y la Osmosis Inversa. Las diferencias principales son el tipo de membrana utilizada, su tamaño de poro y la presión de trabajo. Una característica interesante de la nanofiltración es su baja retención de iones monovalentes. Así mismo, en comparación con la Osmosis Inversa presenta la ventaja de que opera a presiones menores y mayores flujos de solvente.

En la Tabla 1-14, se resumen informes bibliográficos sobre la utilización de Nanofiltración para la remoción de metales pesados.

Membrana	Metal	Concentración inicial (mg.L ⁻¹)	Eficiencia de remoción (%)	Condiciones operativas	Ref
RO	Cu ²⁺ Ni ²⁺	500	99,5	5 Atm	[123]
RO	Cu ²⁺	20-100	70-95	Baja presión combinada con electroextracción	[124]
RO	As	0.5	As (V) 91-99 As (III) 20-55		[125]
RO	Ni ²⁺ Zn ²⁺	40-170	99 99	1100 kPa	[126]
NF	Cu ²⁺	630	99,5	1 – 3 Bar	[127]
NF	Cr(VI)	¿?	>95	Realzada por adición de tensiactivos	[128]
NF	Cu ²⁺	30000	95-99	Membrana Flash-Heet	[129]

Tabla 1-14. Informes bibliográficos sobre remoción de metales pesados utilizando Osmosis Inversa (RO) y Nanofiltración (NF).

1.3.4.4. *Electrodiálisis*

La Electrodiálisis (ED) es otro proceso de membrana. En este caso se utiliza una membrana cargada para la separación de iones desde una solución a otra aplicando un campo eléctrico como fuerza impulsora.

En la mayoría de los procesos de ED, se utilizan membranas permeables a cationes por un lado y a aniones por el otro de forma de permitir su paso a favor del gradiente eléctrico. En la Figura 1-5 se muestra un esquema del funcionamiento de la ED, este procedimiento es el mismo que se utiliza a micro escala en sistemas supresores de conductividad en algunos equipos de cromatografía iónica.

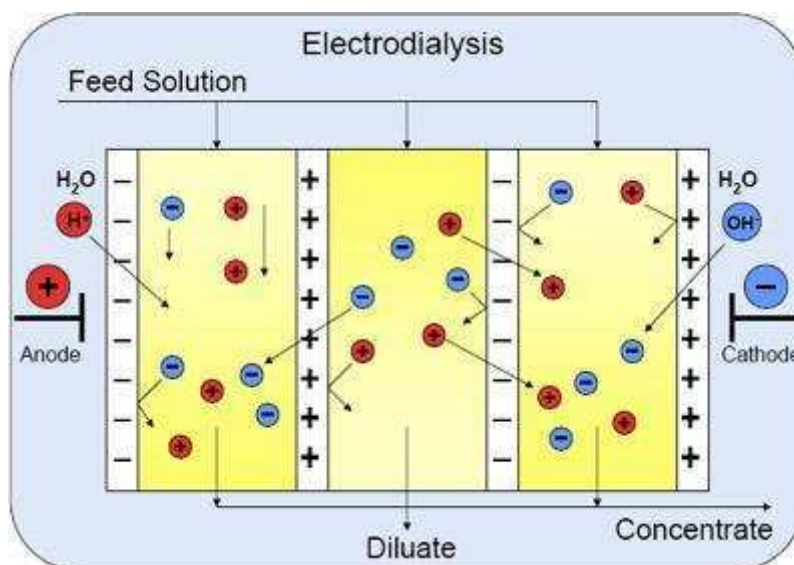


Figura 1-5. Esquema de un sistema para desalinización por Electrodiálisis.

Este proceso ha sido ampliamente utilizado para la producción de agua potable por transformación de agua salobre y agua de mar, para el tratamiento de efluentes industriales y para la recuperación de materiales útiles de los efluentes. La ED también ha demostrado ser un método prometedor en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados.

En la bibliografía se encuentran distintas aplicaciones para la remoción de metales pesados por ED [130], siendo capaces en algunos casos de reducir los niveles de Cr(VI) a 0.1 mg.L⁻¹.

1.3.4.5. *Utilización de membranas para remoción de contaminantes*

Dentro de la sección se presentaron diferentes metodologías para la remoción de los contaminantes potencialmente presentes en aguas. La elección de cual utilizar depende de varios factores siendo el parámetro más relevante el tamaño (radio hidrodinámico) del contaminante. En la Figura 1-6, se esquematiza los rangos de utilización para los procesos de membrana descriptos [131].

En el caso de los metales pesados, este tamaño no es demasiado grande, razón por cual se presentan numerosas modificaciones como MEUF y PEUF, las que permiten utilizar membranas de tamaño de poro grande para su retención.

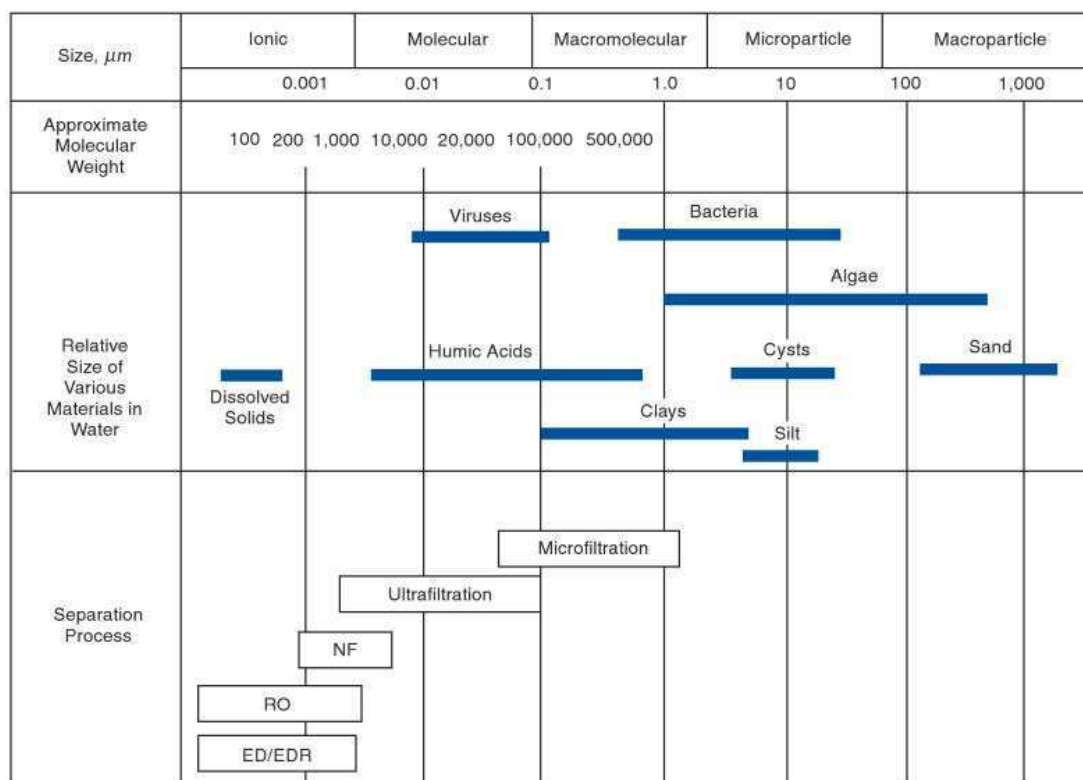


Figura 1-6. Comparación de los procesos de filtración aplicables a la remoción de contaminantes en efluentes acuosos.

1.3.5. **Coagulación y floculación**

Una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas residuales es la coagulación, la que seguida de una sedimentación y posterior filtración puede ser utilizada para la remoción de metales pesados.

El proceso de la coagulación consiste en la desestabilización de los coloides por neutralización de las cargas que los mantienen suspendidos. Existen muchos agentes coagulantes, los cuales se utilizan muy ampliamente en el tratamiento convencional de aguas, tanto efluentes acuosos como aguas para consumo. Estos agentes son mayormente sales de aluminio o hierro, la alta carga de estos cationes, interacciona muy fuertemente con los coloides de forma de neutralizar la capa de carga superficial que los mantiene suspendidos y permitiendo de esta forma su aglomeración en grandes flóculos. En la Tabla 1-15, se muestran los agentes coloidales más utilizados.

Electrolito	Poder de coagulación relativo	
	Coloides positivos	Coloides negativos
NaCl	1	1
Na ₂ SO ₄	30	1
Na ₃ PO ₄	1000	1
BaCl ₂	1	30
MgSO ₄	30	30
AlCl ₃	1	1000
Al ₂ (SO ₄) ₃	3	>1000
FeCl ₃	1	1000
Fe ₂ (SO ₄) ₃	30	>1000

Tabla 1-15. Agentes coagulantes usados habitualmente para tratamiento de aguas de consumo y efluentes acuosos. Tomada de [132].

Existen estudios sobre la eliminación de metales pesados por coagulación y rebalse combinados utilizando coagulantes comerciales. Smrani [133] utilizó cloruro férrico y cloruro de polialuminio (PAC) para el tratamiento de efluentes, encontrando una excelente eliminación de metales pesados .

La coagulación es uno de los métodos más importantes para el tratamiento de aguas residuales, pero habitualmente los principales objetivos de la coagulación son sólo los coloides hidrófobos y partículas en suspensión. Con el fin de eliminar eficientemente por este método, tanto los metales pesados en solución como las sustancias insolubles se han propuesto coagulantes específicos. Chang [134] injertó grupos xantatos de sodio en un polímero de polietilenimina. Este nuevo coagulante es un polielectrolito anfótero capaz de remover metales pesados y sustancias coloidales.

Usualmente se utiliza el término floculación para describir la utilización de polímeros para formar puentes entre los flóculos y de esta manera unir las partículas en grandes aglomerados o grumos. Una vez que las partículas en suspensión se flocularon en partículas más grandes, por lo general pueden ser separadas por filtración o flotación por ejemplo. En la actualidad existen varios tipos de floculantes, tales como PAC, sulfato poliferrico (PFS) y poliacrilamida (PAM), los cuales son ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, es casi imposible la eliminación de metales pesados de las aguas residuales por la utilización de estos agentes.

Se han presentado recientemente, nuevos floculantes para metales pesados. Mayormente se trata de polímeros modificados, capaces de interaccionar fuertemente con metales. Chang [135] propone una macromolécula capaz de flocular metales pesados a base de mercaptoacetil quitosano, la cual es sintetizada a partir de quitosano y ácido mercaptoacético. De acuerdo al autor este nuevo material es capaz de remover simultáneamente la turbidez y los metales pesados en las aguas residuales.

Se han presentado aplicaciones de floculación utilizando ácidos húmicos (AH), los cuales son conocidos por sus capacidades para ligar metales pesados. La aplicación de AH seguido de agentes floculantes como cloruro de polielectrolito catiónico resulta útil para la remoción de Pb^{2+} y Zn^{2+} .

A pesar de los intentos realizados, en líneas generales, las coagulación/floculación no puede tratar las aguas residuales de manera de remover los metales pesados y los coloides simultáneamente. Por lo tanto, la coagulación/floculación debe ser seguida por otras técnicas de tratamiento. Siendo una alternativa la modificación de los agentes utilizados de manera de mejorar la remoción de metales.

1.3.6. Flotación

La flotación es una técnica de tratamiento de efluentes que está alcanzando una gran difusión en la actualidad. Existen varias implementaciones de la flotación, entre las que se destacan: la flotación iónica, la flotación por aire disuelto (DAF) y la flotación/precipitación, todas han sido utilizadas para separar metales pesados.

DAF es una técnica que utiliza micro burbujas de aire para flotar partículas sólidas suspendidas en el agua. La acción de las burbujas desarrolla aglomerados con una densidad menor a la del agua, que de esta manera se acumulan en la superficie del líquido donde pueden ser removidos fácilmente por acción mecánica.

La flotación/precipitación es una técnica basada en la formación de un precipitado y su subsecuente remoción por aglomeración con las burbujas de aire. Dependiendo la concentración del metal, la precipitación puede hacerse para formar el hidróxido del metal o una sal conveniente (sulfuro, carbonato, etc.) [136].

La flotación iónica [137, 138] es un método promisorio para la remoción de metales pesados, en el cual mediante la utilización de tensioactivos (a veces llamados colectores) se logra disminuir la concentración de estos tóxicos de los efluentes. Inicialmente se utilizaban tensioactivos iónicos [139], y el mecanismo de interacción buscado entre los tensioactivos y los metales (catiónicos) era la formación de un par iónico hidrofóbico, el cual podía ser removido en la espuma formada. Los colectores usados habitualmente son SDS, oleato de sodio y derivados del xantato. De este mecanismo, deriva el nombre de flotación iónica.

En algunos casos, con el fin de mejorar la recuperación de metales, pueden agregarse otros activos. La adición de agentes coagulantes a la flotación produce una notable mejora en la eficiencia de remoción. En general la adición de $Fe(OH)_3$ o $Al(OH)_3$, favorece la flotabilidad de los contaminantes [140]. Así mismo es posible utilizar partículas sólidas muy absorbentes para favorecer la remoción, Wiese [141] por ejemplo utilizó carboximetilcelulosa y polisacáridos derivados de almidón. Por último, la adición de agentes quelantes como EDTA [142], permitiría una mejor separación de los metales

En la Figura 1-7 se esquematiza el procedimiento de flotación para remoción de metales pesados. El agua a tratar se coloca en un reactor, en este momento los tóxicos se encuentran dispersos en el efluente (a). El tensioactivo agregado interacciona con el metal pesado de manera de formar un par iónico, complejo de coordinación, etc (b). Posteriormente el burbujeo de aire provoca la formación de espuma (c) enriquecida en aductos Metal-tensioactivo, las cuales ascienden a la superficie del reactor (d) pudiendo ser removida.

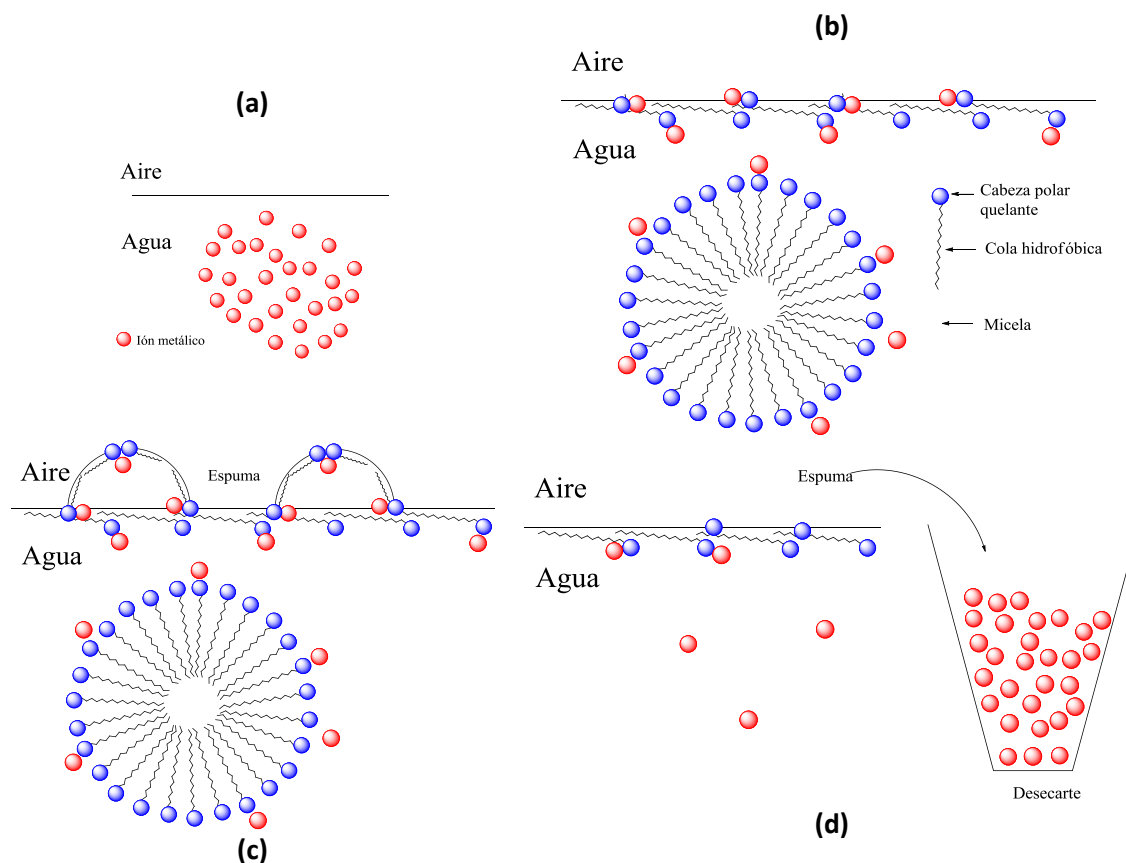


Figura 1-7. Principio de la flotación iónica.

1.3.7. Tratamientos electroquímicos

Los tratamientos electroquímicos para la disposición de efluentes tuvieron durante mucho tiempo relativamente poca popularidad, debido a la inversión inicial necesaria y su alto costo en electricidad. Sin embargo en las últimas dos décadas han ganado importancia debido a la aparición de nuevas técnicas [143] tales como la electrocoagulación, electroflotación las que se suman a la tradicional electrodeposición.

1.3.8. Comparación de técnicas de remediación

En esta sección se presentaron las técnicas disponibles en la actualidad para la remoción de metales pesados en efluentes acuosos. La elección de más adecuada para un determinada aplicación depende de numerosas variables. Factores como: contaminantes a remover, concentración inicial, límite de descarga, selectividad requerida para el tratamiento, características de la matriz del efluente, capacidad de reutilización del remediador, necesidad de recuperación del contaminante, volumen a tratar por unidad de tiempo y costos fijos y variables del tratamiento son fundamentales para realizar una correcta elección.

En la Tabla 1-16, se presenta una comparación sobre los tratamientos presentados aquí.

Tratamiento	Tolerancia a cambios de pH	Selectividad	Influencia de sólidos en suspensión	Tolerancia a sustancias orgánicas	Niveles de metal óptimos (mg.L ⁻¹)
Sorción	Baja	Moderada	Muy alta	Muy baja	<100
Electroquímicos	Alta	Moderada	Baja	Alta	>10
Intercambio iónico	Baja	Alta	Alta	Moderada	<100
Técnicas de membrana	Baja	Moderada	Muy alta	Moderada	<100
Precipitación	Moderada	Moderada	Baja	Alta	>10

Tabla 1-16. Comparación de tratamientos utilizados en la remoción de metales pesados.

1.4. Objetivos del presente trabajo

El objetivo del presente trabajo es la evaluación de tres matrices orgánicas distintas para su posible utilización como agentes de remediación en sistemas acuosos.

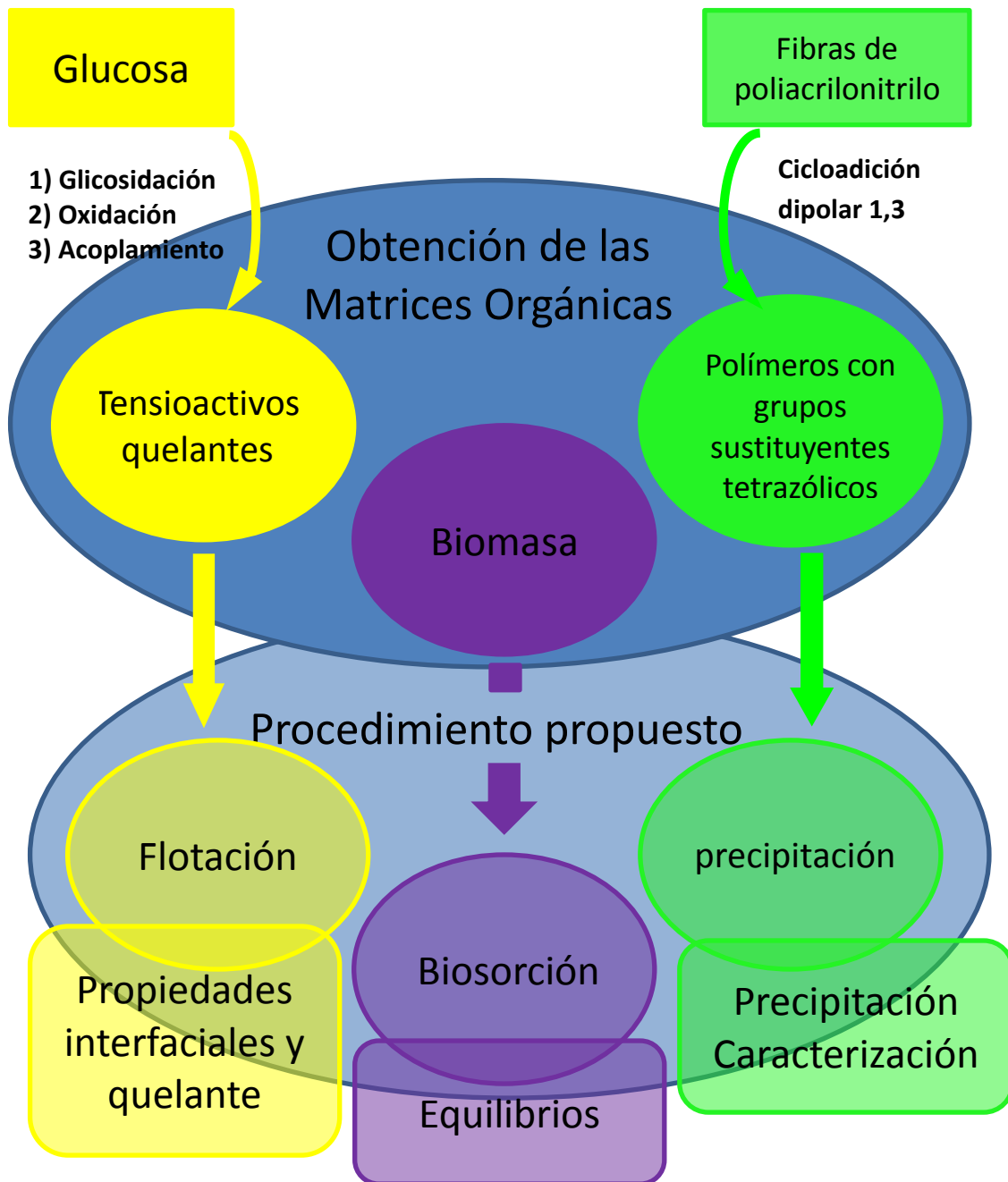
En el capítulo 2 se aborda la utilización de tensioactivos quelantes para su utilización en flotación. Estos compuestos son derivados de alquil glucósidos cuya síntesis es dirigida con el objetivo de introducir grupos funcionales capaces de coordinar iones metálicos. Para ello se proponen diferentes estructuras químicas a introducir en el tensioactivo y se evalúan las mejores rutas sintéticas. Una vez sintetizados los productos son caracterizadas sus propiedades interfaciales y su eficiencia en la flotación. Así mismo se estudia la forma de interacción entre el metal y los nuevos productos obtenidos.

En el capítulo 3 se evalúa un polímero de uso industrial especialmente modificado mediante la introducción de sustituyentes tetrazólicos, el cual es sintetizado utilizando una reacción de ciclo adición dipolar 1,3. La forma de remoción de metales pesados elegida es la precipitación de metales pesados divalentes de soluciones acuosas. Se caracterizan el mecanismo de interacción entre los metales y el nuevo material.

Finalmente en el capítulo 4, se estudia la biomasa proveniente de un hongo cultivado sobre residuo lignocelulósico para su utilización como sorbente. Se caracteriza la forma de interacción y su dependencia con los factores experimentales.

Finalmente se presentan las conclusiones referidas a la comparación de las tres aproximaciones.

Un esquema conceptual de este trabajo se muestra a continuación:



1.5. Referencias

- [1] W. B. J. Clapham. *Natural Ecosystems*, 2nd. ed.: New York: Macmillan, **1983**.
- [2] "A special report on India: Creaking, groaning: Infrastructure is India's biggest handicap.". **2008**.
- [3] Changhua Wu, M. Crescencia, Yi Wang, Shouzheng Xue, and L. Devra, Davis. "Water Pollution and Human Health in China". *Environmental Health Perspectives*, **1999**, vol. 107, pp. 251-256.
- [4] "The National Water Quality Inventory". EPA, **2002**.

- [5] "Comunicado de la delegación argentina ante la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU) sobre el monitoreo de la planta UPM (ex Botnia). Nro 284/12". **2012**.
- [6] S. J. Khan, D. J. Roser, C. M. Davies, G. M. Peters, R. M. Stuetz, R. Tucker, and N. J. Ashbolt. "Chemical contaminants in feedlot wastes: Concentrations, effects and attenuation". *Environment International*, **2008**, vol. 34, pp. 839-859.
- [7] E. Callender, H. D. Holland, and K. K. Turekian. "9.03 - Heavy Metals in the Environment - Historical Trends". in *Treatise on Geochemistry*, ed Oxford: Pergamon, **2003**, pp. 67-105.
- [8] J. F. Rodríguez Neila. *Ecología de Antigüedad Clásica*, **1996**.
- [9] S. Hong, J.-P. Candelone, C. C. Patterson, and C. F. Boutron. "Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations". *Science*, **1994**, vol. 265, pp. 1841-1843.
- [10] M. Gonzáles de Molina. *Historia y Medio Ambiente*: Eudema, España, **1993**.
- [11] J. H. Duffus. "Heavy Metals: a meaningless term". *Chemistry International*, **2001**, vol. 23, pp. 163-167.
- [12] T. M. Ansari, I. L. Marr, and N. Tariq. "Heavy metal in marine pollution perpective: a mini review". *Journal of Applied Sciences*, **2004**, vol. 4, pp. 1-20.
- [13] G. J. Brewer. "A brand new mechanism for copper toxicity". *Journal of Hepatology*, **2007**, vol. 47, pp. 621-622.
- [14] D. C. Downey. "Porphyria and chemicals". *Medical Hypotheses*, **1999**, vol. 53, pp. 166-171.
- [15] "monography 49: Chromium, Nickel and Welding". IARC, **1990**.
- [16] C. K. Jain and I. Ali. "Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques". *Water Research*, **2000**, vol. 34, pp. 4304-4312.
- [17] M. Harada. "Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution". *Critical Reviews in Toxicology*, **1995**, vol. 25, pp. 1-24.
- [18] H. Nicolli, T. O' Connor, J. Suriano, M. Koukharsky, M. Gomez Peral, L. Bertini, I. Cohen, L. Corradi, and O. Baleani, "Geoquímica del arsénico y otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la Provincia de Córdoba". Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, Argentina, **1985**.
- [19] H. Nicolli, J. Suriano, M. Gomez Peral, L. Ferpozzi, and O. Baleani. "Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the pampa, province of Córdoba, Argentina". *Environmental Geology and Water Sciences*, **1989**, vol. 14, pp. 3-16.
- [20] H. Nicolli, P. Smedley, and J. Tulio. "Aguas subterráneas con altos contenidos de F, As, Se y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La Pampa". presented at the Congreso Internacional de Aguas, Buenos Aires, Argentina., **1997**.
- [21] M. Pinedo and A. Zigarán. "Hidroarsenicismo en la Provincia de Córdoba, Actualización del mapa de Riesgo e Incidencia". presented at the XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Lima, Perú., **1998**.
- [22] A. Cabrera, M. Blarasin, and G. Villalba. "Groundwater contaminated with arsenic and fluoride in the Argentine pampean plain". *Journal of Environmental Hydrology*, **2001**, vol. 9, pp. 1-9.
- [23] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh. "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters". *Applied Geochemistry*, **2002**, vol. 17, pp. 517-568.
- [24] S. S. Farías, V. A. Casa, C. Vázquez, L. Ferpozzi, G. N. Pucci, and I. M. Cohen. "Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain". *Science of The Total Environment*, **2003**, vol. 309, pp. 187-199.
- [25] D. González, N. Ferrúa, J. Cid, G. Sansone, and I. Jiménez. "Arsénico en aguas de San Luis (Argentina). Uso de un equipo alternativo Al De Gutzeit modificado". *Acta Toxicológica Argentina*, **2003**, vol. 11, pp. 3-6.

- [26] R. Biagini, M. Salvador, R. Querio, C. Torres Soruco, M. Biagini, and A. Diez Barrantes. "HACRE: Casos diagnosticados en el período 1972-1993". *Archivo Argentino de Dermatología*, **1995**, vol. 45, pp. 47-52.
- [27] J. L. Fernández Turiel, G. Galindo, M. A. Parada, D. Gimeno, M. García –Vallés, and J. Saavedra. "Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento". presented at the II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea. IV Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Córdoba, Argentina, **2005**.
- [28] G. Galindo, J. L. Fernández Turiel, and D. Gimeno. "El arsénico en las aguas termales del sur de la cuenca del río Salí, Tucumán". presented at the II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea. IV Congreso Hidrogeológico Argentino, Río Cuarto, Córdoba, Argentina, **2005**.
- [29] J. P. Seco Pon, O. Beltrame, J. Marcovecchio, M. Favero, and P. Gandini. "Trace metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn) in feathers of Black-browed Albatross *Thalassarche melanophrys* attending the Patagonian Shelf". *Marine Environmental Research*, **2011**, vol. 72, pp. 40-45.
- [30] M. L. Pignata, G. L. Gudiño, E. D. Wannaz, R. R. Plá, C. M. González, H. A. Carreras, and L. Orellana. "Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor". *Environmental Pollution*, **2002**, vol. 120, pp. 59-68.
- [31] S. G. De Marco, S. E. Botté, and J. E. Marcovecchio. "Mercury distribution in abiotic and biological compartments within several estuarine systems from Argentina: 1980–2005 period". *Chemosphere*, **2006**, vol. 65, pp. 213-223.
- [32] J. Marcovecchio and V. Moreno. "Cadmium, zinc and total mercury levels in the tissues of several fish species from La Plata river estuary, Argentina". *Environmental Monitoring and Assessment*, **1993**, vol. 25, pp. 119-130.
- [33] S. Jerez, M. Motas, M. a. J. Palacios, F. Valera, J. J. Cuervo, and A. s. Barbosa. "Concentration of trace elements in feathers of three Antarctic penguins: Geographical and interspecific differences". *Environmental Pollution*, vol. 159, pp. 2412-2419.
- [34] "Comisión Trinacional para la cuenca del río Pilcomayo". **1999**.
- [35] A. Mugetti, C. Brieva, and S. Giangioffe, "Global International Waters Assessment". IARH, **2004**.
- [36] J. Facetti, V. M. Dekov, and R. Van Grieken. "Heavy metals in sediments from the Paraguay River: a preliminary study". *Science of The Total Environment*, **1998**, vol. 209, pp. 79-86.
- [37] K. A. Hudson-Edwards, M. G. Macklin, J. R. Miller, and P. J. Lechler. "Sources, distribution and storage of heavy metals in the Río Pilcomayo, Bolivia". *Journal of Geochemical Exploration*, **2001**, vol. 72, pp. 229-250.
- [38] J. R. Miller, K. A. Hudson-Edwards, P. J. Lechler, D. Preston, and M. G. Macklin. "Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Río Pilcomayo basin, Bolivia". *Science of The Total Environment*, **2004**, vol. 320, pp. 189-209.
- [39] Available: <http://basol.environnement.gouv.fr>
- [40] Y. Ku and I.-L. Jung. "Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide". *Water Research*, **2001**, vol. 35, pp. 135-142.
- [41] J. L. Huisman, G. Schouten, and C. Schultz. "Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry". *Hydrometallurgy*, **2006**, vol. 83, pp. 106-113.
- [42] L. Charerntanyarak. "Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation". *Water Science and Technology*, **1999**, vol. 39, pp. 135-138.

- [43] A. Özverdi and M. Erdem. " Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide". *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, vol. 137, pp. 626-632.
- [44] P. Kousi, E. Remoudaki, A. Hatzikioseyan, and M. Tsezos. "A study of the operating parameters of a sulphate-reducing fixed-bed reactor for the treatment of metal-bearing wastewater". presented at the 17th International Biohydrometallurgy Symposium, Germany, Frankfurt am Main, **2007**.
- [45] P. Ghosh, A. N. Samanta, and S. Ray. "Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation". *Desalination*, **2011**, vol. 266, pp. 213-217.
- [46] L. Y. Blue, M. A. Van Aelstyn, M. Matlock, and D. A. Atwood. "Low-level mercury removal from groundwater using a synthetic chelating ligand". *Water Research*, **2008**, vol. 42, pp. 2025-2028.
- [47] F. Fu, H. Zeng, Q. Cai, R. Qiu, J. Yu, and Y. Xiong. "Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant". *Chemosphere*, **2007**, vol. 69, pp. 1783-1789.
- [48] V. J. Inglezakis and H. P. Grigoropoulou. "Modeling of ion exchange of Pb^{2+} in fixed beds of clinoptilolite". *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, vol. 61, pp. 273-282.
- [49] V. J. Inglezakis, M. A. Stylianou, D. Gkantzou, and M. D. Loizidou. "Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents". *Desalination*, **2007**, vol. 210, pp. 248-256.
- [50] M. E. Argun. "Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics". *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, vol. 150, pp. 587-595.
- [51] K. Athanasiadis and B. Helmreich. "Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite". *Water Research*, **2005**, vol. 39, pp. 1527-1532.
- [52] M. S. Berber-Mendoza, R. Leyva-Ramos, P. Alonso-Davila, L. Fuentes-Rubio, and R. M. Guerrero-Coronado. "Comparison of isotherms for the ion exchange of Pb(II) from aqueous solution onto homoionic clinoptilolite". *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, vol. 301, pp. 40-45.
- [53] S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, **1991**, vol. 354, pp. 56-58.
- [54] S. A. Kosa, G. Al-Zhrani, and M. Abdel Salam. "Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline". *Chemical Engineering Journal*, **2012**, vol. 181-182, pp. 159-168.
- [55] Y. B. Onundi, A. A. Mamun, M. F. Al Khatib, M. A. Al Saadi, and A. M. Suleyman. "Heavy metals removal from synthetic wastewater by a novel nano-size composite adsorbent". *International Journal of Environmental Science & Technology*, **2011**, vol. 8, pp. 799-806.
- [56] O. Moradi. "The Removal of Ions by Functionalized Carbon Nanotube: Equilibrium, Isotherms and Thermodynamic Studies". *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **2011**, vol. 25, pp. 229-240.
- [57] Y.-H. Li, J. Ding, Z. Luan, Z. Di, Y. Zhu, C. Xu, D. Wu, and B. Wei. "Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes". *Carbon*, **2003**, vol. 41, pp. 2787-2792.
- [58] H. Wang, A. Zhou, F. Peng, H. Yu, and J. Yang. "Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II) ". *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, vol. 316, pp. 277-283.
- [59] C. Chen, J. Hu, D. Shao, J. Li, and X. Wang. "Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II) ". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, vol. 164, pp. 923-928.

- [60] N. A. Kabbashi, M. A. Atieh, A. Al-Mamun, M. E. S. Mirghami, M. D. Z. Alam, and N. Yahya. "Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution". *Journal of Environmental Sciences*, **2009**, vol. 21, pp. 539-544.
- [61] G. D. Vuković, A. D. Marinković, M. Čolić, M. Đ. Ristić, R. Aleksić, A. A. Perić-Grujić, and P. S. Uskoković. "Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes". *Chemical Engineering Journal*, **2010**, vol. 157, pp. 238-248.
- [62] J. Hu, C. Chen, X. Zhu, and X. Wang. "Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, vol. 162, pp. 1542-1550.
- [63] Y. Li, F. Liu, B. Xia, Q. Du, P. Zhang, D. Wang, Z. Wang, and Y. Xia. "Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites". *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, vol. 177, pp. 876-880.
- [64] M. I. Kandah and J.-L. Meunier. "Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes". *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, vol. 146, pp. 283-288.
- [65] K. Pillay, E. M. Cukrowska, and N. J. Coville. "Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, vol. 166, pp. 1067-1075.
- [66] D. Sud, G. Mahajan, and M. P. Kaur. "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review". *Bioresource Technology*, **2008**, vol. 99, pp. 6017-6027.
- [67] S. Babel and T. A. Kurniawan. "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review". *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, vol. 97, pp. 219-243.
- [68] K. G. Bhattacharyya and S. S. Gupta. "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review". *Advances in Colloid and Interface Science*, **2008**, vol. 140, pp. 114-131.
- [69] S. F. Montanher, E. A. Oliveira, and M. C. Rollemberg. "Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran". *Journal of Hazardous Materials*, **2005**, vol. 117, pp. 207-211.
- [70] V. C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, and A. Delacroix. "Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*". *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, vol. 105, pp. 121-142.
- [71] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla, and K. L. Dorris. "The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of lead and comparison of its adsorption with copper". *Journal of Hazardous Materials*, **2001**, vol. 84, pp. 83-94.
- [72] S. K. Kamble and M. R. Patil. "Removal of heavy metals from waste water of thermal power station by water-hyacinths". *Indian Journal of Environmental Protection*, **2001**, vol. 21, pp. 623-626.
- [73] S. S. Ahluwalia and D. Goyal. "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater". *Bioresource Technology*, **2007**, vol. 98, pp. 2243-2257.
- [74] M. M. D. Zulkali, A. L. Ahmad, and N. H. Norulakmal. "*Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution". *Bioresource Technology*, **2006**, vol. 97, pp. 21-25.
- [75] A. Saeed and M. Iqbal. "Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*)". *Water Research*, **2003**, vol. 37, pp. 3472-3480.
- [76] M. H. Nasir, R. Nadeem, K. Akhtar, M. A. Hanif, and A. M. Khalid. "Efficacy of modified distillation sludge of rose (*Rosa centifolia*) petals for lead(II) and zinc(II) removal from aqueous solutions". *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, vol. 147, pp. 1006-1014.
- [77] M. A. Farajzadeh and A. B. Monji. "Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations". *Separation and Purification Technology*, **2004**, vol. 38, pp. 197-207.

- [78] M. Sciban, M. Klasnja, and B. Skrbic. "Modified hardwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water". *Wood Science and Technology*, **2006**, vol. 40, pp. 217-227.
- [79] O. Karnitz Jr, L. V. A. Gurgel, J. C. P. de Melo, V. R. Botaro, T. M. S. Melo, R. P. de Freitas Gil, and L. F. Gil. "Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse". *Bioresource Technology*, **2007**, vol. 98, pp. 1291-1297.
- [80] L. Zhou, Y. Wang, Z. Liu, and Q. Huang. "Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, vol. 161, pp. 995-1002.
- [81] J. Wang and C. Chen. "Biosorbents for heavy metals removal and their future". *Biotechnology Advances*, **2009**, vol. 27, pp. 195-226.
- [82] P. Miretzky, A. Saralegui, and A. F. Cirelli. "Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina)". *Chemosphere*, **2004**, vol. 57, pp. 997-1005.
- [83] P. Miretzky, A. Saralegui, and A. Fernández Cirelli. "Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes". *Chemosphere*, **2006**, vol. 62, pp. 247-254.
- [84] K. Vijayaraghavan and Y.-S. Yun. "Bacterial biosorbents and biosorption". *Biotechnology Advances*, **2008**, vol. 26, pp. 266-291.
- [85] R. Apiratikul and P. Pavasant. "Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*". *Bioresource Technology*, **2008**, vol. 99, pp. 2766-2777.
- [86] E. Romera, F. González, A. Ballester, B. M. L., and M. J. A. "Biosorption with algae: a statistical review". *Critical Reviews in Biotechnology*, **2006**, vol. 26, pp. 223-235.
- [87] S. Tunali, A. Çabuk, and T. Akar. "Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil". *Chemical Engineering Journal*, **2006**, vol. 115, pp. 203-211.
- [88] H. Salehizadeh and S. A. Shojaosadati. "Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*". *Water Research*, **2003**, vol. 37, pp. 4231-4235.
- [89] W.-B. Lu, J.-J. Shi, C.-H. Wang, and J.-S. Chang. "Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy-metal resistance". *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, vol. 134, pp. 80-86.
- [90] C.-C. Lin and Y.-T. Lai. "Adsorption and recovery of lead(II) from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas Aeruginosa* PU21 beads". *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, vol. 137, pp. 99-105.
- [91] G. Uslu and M. Tanyol. "Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature". *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, vol. 135, pp. 87-93.
- [92] R. Pardo, M. Herguedas, E. Barrado, and M. Vega. "Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas putida*". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, vol. 376, pp. 26-32.
- [93] A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M. Z. Bakhti, and A. Chergui. "Biosorption of Fe³⁺ from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass". *Process Biochemistry*, **2004**, vol. 39, pp. 1643-1651.
- [94] A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M. Z. Bakhti, A. Chergui, and Y. Kerchich. "Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass". *Biochemical Engineering Journal*, **2004**, vol. 19, pp. 127-135.
- [95] A. Selatnia, A. Madani, M. Z. Bakhti, L. Kertous, Y. Mansouri, and R. Yous. "Biosorption of Ni²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass". *Minerals Engineering*, **2004**, vol. 17, pp. 903-911.

- [96] X. C. Chen, Y. P. Wang, Q. Lin, J. Y. Shi, W. X. Wu, and Y. X. Chen. "Biosorption of copper(II) and zinc(II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2005**, vol. 46, pp. 101-107.
- [97] H.-L. Liu, B.-Y. Chen, Y.-W. Lan, and Y.-C. Cheng. "Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*". *Chemical Engineering Journal*, **2004**, vol. 97, pp. 195-201.
- [98] M. Ziagova, G. Dimitriadis, D. Aslanidou, X. Papaioannou, E. Litopoulou Tzannetaki, and M. Liakopoulou-Kyriakides. "Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas* sp. in single and binary mixtures". *Bioresource Technology*, **2007**, vol. 98, pp. 2859-2865.
- [99] Y. Göksungur, S. Üren, and U. Güvenç. "Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass". *Bioresource Technology*, **2005**, vol. 96, pp. 103-109.
- [100] J. K. Park, J. W. Lee, and J. Y. Jung. "Cadmium uptake capacity of two strains of *Saccharomyces cerevisiae* cells". *Enzyme and Microbial Technology*, **2003**, vol. 33, pp. 371-378.
- [101] P. Vasudevan, V. Padmavathy, and S. C. Dhingra. "Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast". *Bioresource Technology*, **2003**, vol. 89, pp. 281-287.
- [102] A. Özer and D. Özer. "Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats". *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, vol. 100, pp. 219-229.
- [103] R. Say, N. Yimaz, and D. A. "Removal of heavy metal ions using the fungus *Penicillium canescens*". *Adsorption Science & Technology*, **2003**, vol. 21, pp. 643-650.
- [104] S. Haijia, Z. Ying, L. Jia, and T. Tianwei. "Biosorption of Ni²⁺ by the surface molecular imprinting adsorbent". *Process Biochemistry*, **2006**, vol. 41, pp. 1422-1426.
- [105] S. Deng and Y.-P. Ting. "Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II)". *Water Research*, **2005**, vol. 39, pp. 2167-2177.
- [106] S. Deng and Y. P. Ting. "Fungal Biomass with Grafted Poly(acrylic acid) for Enhancement of Cu(II) and Cd(II) Biosorption". *Langmuir*, **2005**, vol. 21, pp. 5940-5948.
- [107] R. Say, N. Yilmaz, and A. Denizli. "Biosorption of Cadmium, Lead, Mercury, and Arsenic Ions by the Fungus *Penicillium purpurogenum*". *Separation Science and Technology*, **2003**, vol. 38, pp. 2039-2053.
- [108] A. Y. Dursun. "The effect of pH on the equilibrium of heavy metal biosorption by *Aspergillus niger*". *Fresenius Environmental Bulletin*, **2003**, vol. 12, pp. 1315-1322.
- [109] M. Španělová, V. Machovič, and M. Březina. "Characterization and sorption properties of *Aspergillus niger* waste biomass". *Central European Journal of Chemistry*, **2003**, vol. 1, pp. 192-200.
- [110] A. Y. Dursun. "A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*". *Biochemical Engineering Journal*, **2006**, vol. 28, pp. 187-195.
- [111] A. Basumajumdar, T. K. Pal, and S. Bhattacharyya. "Biosorption of cadmium by *Aspergillus niger* from multimetal solution". *Journal of the Indian Chemical Society*, **2003**, vol. 80, pp. 899-902.
- [112] B. Volesky and G. Naja. "Biosorption: application strategies". presented at the 16th International Biotechnology Symposium, Cape Town, South Africa, **2005**.
- [113] J. Landaburu-Aguirre, V. García, E. Pongrácz, and R. L. Keiski. "The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments". *Desalination*, **2009**, vol. 240, pp. 262-269.
- [114] F. Ferella, M. Prisciandaro, I. De Michelis, and F. Veglio. "Removal of heavy metals by surfactant-enhanced ultrafiltration from wastewaters". *Desalination*, **2007**, vol. 207, pp. 125-133.

- [115] J.-H. Huang, G.-M. Zeng, C.-F. Zhou, X. Li, L.-J. Shi, and S.-B. He. "Adsorption of surfactant micelles and $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ in micellar-enhanced ultrafiltration". *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, vol. 183, pp. 287-293.
- [116] U. Danis and C. Aydiner. "Investigation of process performance and fouling mechanisms in micellar-enhanced ultrafiltration of nickel-contaminated waters". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, vol. 162, pp. 577-587.
- [117] R. Molinari, T. Poerio, and P. Argurio. "Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process". *Chemosphere*, **2008**, vol. 70, pp. 341-348.
- [118] M. A. Barakat and E. Schmidt. "Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater". *Desalination*, **2010**, vol. 256, pp. 90-93.
- [119] I. Korus and K. Loska. "Removal of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration". *Desalination*, **2009**, vol. 247, pp. 390-395.
- [120] R. Camarillo, J. Llanos, L. García-Fernández, Á. Pérez, and P. Cañizares. "Treatment of copper (II)-loaded aqueous nitrate solutions by polymer enhanced ultrafiltration and electrodeposition". *Separation and Purification Technology*, **2010**, vol. 70, pp. 320-328.
- [121] D. Jellouli Ennigrou, L. Gzara, M. Ramzi Ben Romdhane, and M. Dhahbi. "Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration". *Desalination*, **2009**, vol. 246, pp. 363-369.
- [122] K. P. Lee, T. C. Arnot, and D. Mattia. "A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential". *Journal of Membrane Science*, **2011**, vol. 370, pp. 1-22.
- [123] M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, and H. Modarress. "Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes". *Desalination*, **2007**, vol. 217, pp. 276-281.
- [124] L. Zhang, Y. Wu, X. Qu, Z. Li, and J. Ni. "Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu^{2+} polluted water body". *Journal of Environmental Sciences*, **2009**, vol. 21, pp. 764-769.
- [125] B. K. C. Chan and A. W. L. Dudeney. "Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates". *Minerals Engineering*, **2008**, vol. 21, pp. 272-278.
- [126] U. Ipek. "Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis". *Desalination*, **2005**, vol. 174, pp. 161-169.
- [127] T. Chaabane, S. Taha, M. Taleb Ahmed, R. Maachi, and G. Dorange. "Removal of copper from industrial effluent using a spiral wound module — film theory and hydrodynamic approach". *Desalination*, **2006**, vol. 200, pp. 403-405.
- [128] M. Muthukrishnan and B. K. Guha. "Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration". *Desalination*, **2008**, vol. 219, pp. 171-178.
- [129] J. Tanninen, M. Mänttärä, and M. Nyström. "Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions". *Desalination*, **2006**, vol. 189, pp. 92-96.
- [130] S. K. Nataraj, K. M. Hosamani, and T. M. Aminabhavi. "Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal". *Desalination*, **2007**, vol. 217, pp. 181-190.
- [131] B. Behner. *Reverse Osmosis and Nano Filtration*, 2nd ed., **2007**.
- [132] M. M. Benjamin and L. D. F. *Water Quality Engineering: Physical / Chemical Treatment Processes*: Wiley, **2013**.
- [133] A. G. El Samrani, B. S. Lartiges, and F. Villiérás. "Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization". *Water Research*, **2008**, vol. 42, pp. 951-960.
- [134] Q. Chang and G. Wang. "Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals". *Chemical Engineering Science*, **2007**, vol. 62, pp. 4636-4643.

- [135] Q. Chang, M. Zhang, and J. Wang. "Removal of Cu^{2+} and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, vol. 169, pp. 621-625.
- [136] F. Capponi, M. Sartori, M. L. Souza, and J. Rubio. "Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates". *International Journal of Mineral Processing*, **2006**, vol. 79, pp. 167-173.
- [137] X. Z. Yuan, Y. T. Meng, G. M. Zeng, Y. Y. Fang, and J. G. Shi. "Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, vol. 317, pp. 256-261.
- [138] Z. Liu and F. M. Doyle. "Ion Flotation of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} Using Dodecyldiethylenetriamine (Ddien)". *Langmuir*, **2009**, vol. 25, pp. 8927-8934.
- [139] H. Polat and D. Erdogan. "Heavy metal removal from waste waters by ion flotation". *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, vol. 148, pp. 267-273.
- [140] J. Rubio, M. L. Souza, and R. W. Smith. "Overview of flotation as a wastewater treatment technique". *Minerals Engineering*, **2002**, vol. 15, pp. 139-155.
- [141] J. G. Wiese, P. J. Harris, and D. J. Bradshaw. "The use of very low molecular weight polysaccharides as depressants in PGM flotation". *Minerals Engineering*, **2008**, vol. 21, pp. 471-482.
- [142] P. Cauwenberg, F. Verdonckt, and A. Maes. "Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of flotated fractions". *Science of The Total Environment*, **1998**, vol. 209, pp. 121-131.
- [143] L. K. Wang., Y.-T. Hung., and N. K. Shammas. *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*: Springer, **2007**.

Diego Grassi

Capítulo 2

Tensioactivos Quelantes

2. Tensioactivos quelantes

2.1. Introducción

Nuestro interés es la síntesis de nuevos tensioactivos derivados de glucosa conteniendo grupos funcionales quelantes en su cabeza polar, con el objetivo de ser utilizados en flotación iónica para la remoción de metales pesados de efluentes acuosos.

La síntesis se desarrolla en tres etapas claves. En una primera etapa se introduce una cadena carbonada en el carbono anomérico mediante una reacción de *O*-glicosidación con un alcohol graso. Con esta funcionalización se logra obtener una molécula anfifílica capaz de ser utilizada como tensioactivo.

En un paso posterior, una oxidación transforma el alcohol primario del azúcar en ácido carboxílico con el objetivo de introducir una función quelante en la última etapa por una reacción de acoplamiento.

Con el fin de determinar la eficiencia tensioactiva de los compuestos sintetizados, se determinan sus propiedades interfaciales (concentración micelar crítica, energía libre de Gibbs de micelización, etc), las cuales determinan la aptitud de las nuevas moléculas para ser utilizadas en flotación. Posteriormente, ensayos de flotación a escala laboratorio son efectuados utilizando diferentes cationes metálicos (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Ca^{2+}) permiten establecer la capacidad de remoción de los compuestos sintetizados.

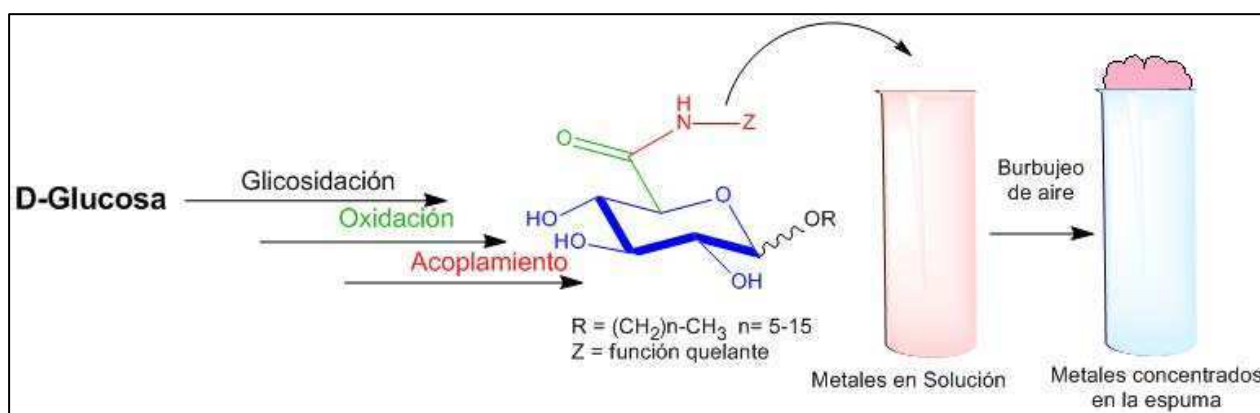


Figura 2-1. Esquema sobre la obtención y utilización de los tensioactivos derivados de glucosa para la remoción de metales pesados de efluentes acuosos.

2.1.1. Propiedades de tensioactivos

2.1.1.1. Fenómenos de superficie [1]

La propiedad principal de los tensioactivos es la modificación de la tensión superficial de los líquidos. Las propiedades de la capa superficial de una sustancia en fase condensada son significativamente diferentes a las de seno de su masa. Einstein [2] fue uno de los primeros en demostrar que la capa superficial es una fase particular con el espesor de aproximadamente una molécula.

Las interfases se clasifican de acuerdo al estado de agregación de los componentes, pudiendo ser líquido-gas, líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-gas, etc. El requisito

fundamental para estabilizar cualquier interfase es que la energía libre de formación sea positiva, en otro caso, se produce la dispersión completa de una material en otro (ej: gases, líquidos miscibles).

La tensión superficial, es posiblemente el fenómeno de superficie más importante y como resultado de la misma, todo líquido presenta una resistencia al aumento de su superficie. La tensión superficial tiene su explicación a nivel molecular. En fase condensada, las distancias medias entre moléculas son relativamente pequeñas y de esta forma los potenciales de interacción entre moléculas son negativos, es decir que las fuerzas intermoleculares (ej: Van Der Waals) son atractivas. Este hecho provoca que cada molécula en la fase condensada experimente una potencial atractivo hacia las otras moléculas. De esta manera, una molécula en el seno de una fase líquida experimenta una fuerza global de valor medio cero, mientras que una molécula en la superficie del líquido experimenta una fuerza resultante mayor a cero y normal a la superficie. Este hecho se esquematiza en la Figura 2-2 y tiene como consecuencia que las moléculas de la superficie sean atraídas hacia el seno del líquido.

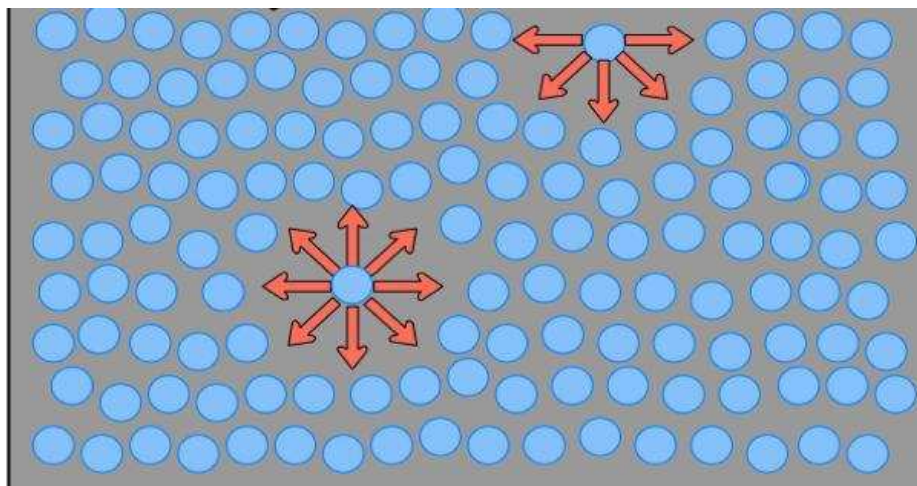


Figura 2-2. Esquema de Fuerzas intermoleculares en fase condensada.

Como consecuencia de esta atracción, la superficie del líquido tiende a contraerse de manera que su área sea lo menor posible y permitiendo que un máximo número de moléculas se sitúen en el interior de la fase y un mínimo en la superficie. Por esta razón las gotas son esféricas, ya que la esfera es el cuerpo con menor relación superficie/volumen.

Para aumentar el área de la superficie, será necesario realizar un trabajo que venza las fuerzas superficiales. La energía necesaria para aumentar la superficie del líquido una unidad de área se conoce como tensión superficial y se simboliza utilizando la letra griega gamma (γ). Sus unidades son $\text{J.m}^{-2} = \text{N.m}^{-1} = \text{dyna.cm}^{-2}$. Matemáticamente se define según la Ecuación 2-1.

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A} = \frac{\partial F}{\partial x}$$

Ecuación 2-1. Definición matemática de la tensión superficial. W representa el trabajo necesario para aumentar el área, A. F y x son la fuerza y la distancia asociadas.

La tensión superficial disminuye con la temperatura debido a que el aumento de la energía cinética tiende a vencer las atracciones intermoleculares y de esta manera el ambiente en la superficie se parece más al del seno del líquido. La tensión superficial tiende a cero cuando se alcanza la temperatura crítica del sistema. La dependencia de la tensión superficial

con la temperatura puede modelarse de varias formas siendo la ecuación de Van Der Waals la más conocida, Ecuación 2-2.

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^n$$

Ecuación 2-2. Dependencia de la tensión superficial con la temperatura propuesta por Van Der Waals (1894). γ_0 es una constante característica de la sustancia, T_0 es la temperatura de referencia y n es un valor que depende de la naturaleza del líquido.

El ascenso o descenso de líquido por un capilar está relacionado con la tensión superficial y la tendencia termodinámica de los líquidos a minimizar su área superficial. En ausencia de fuerzas externas un cuerpo líquido tiende a adoptar una forma que minimice su área, esto puede alterarse por dos cosas: la fuerza de gravedad o el contacto con otros objetos. Existe una fuerza de atracción entre las moléculas de una fase sólida y las moléculas de una fase líquida, llamada fuerzas de adhesión, que tienden a extender el líquido sobre el sólido formando una fina capa.

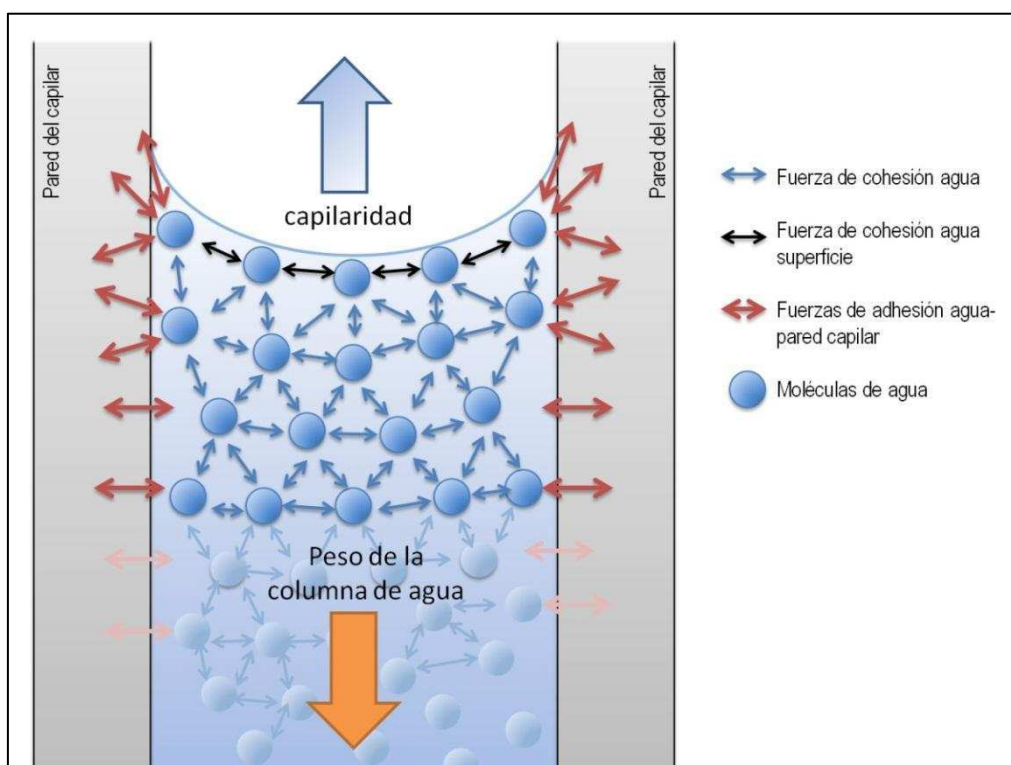


Figura 2-3. Esquema de fuerzas actuantes a nivel molecular sobre un líquido en contacto con un capilar.

Si el líquido, por ejemplo agua, humedece las paredes del capilar, un delgado film se adhiere sobre la superficie del vidrio aumentando el área superficial del líquido. El ángulo de contacto formado, es decir, el ángulo entre la superficie sólida y la tangente a la superficie líquida en el punto de contacto, es agudo y el menisco formado es cóncavo hacia arriba.

El valor del ángulo de contacto para un sistema líquido – sólido dado, depende de las atracciones relativas de las moléculas de líquido entre sí y con el sólido. Si la atracción relativa al sólido es suficientemente grande, la fuerza (de adhesión) resultante provocará que el líquido tenga una tangente prácticamente paralela a la pared del tubo. Esta fuerza resultante provocará que el líquido ascienda por el capilar hasta que esta fuerza sea equilibrada por el peso de la columna de líquido generado, ver Figura 2-3.

Si las moléculas del líquido tienen relativamente poca afinidad por el sólido (agua en contacto con parafina o mercurio en contacto con vidrio) la fuerza de cohesión entre las moléculas del líquido será mayor a la adhesión al sólido, y consecuentemente la fuerza resultante estará dirigida al interior del líquido y la superficie del mismo tendrá una inclinación hacia adentro.

Las distintos ángulos de contacto sólido-líquido y el comportamiento ascendente o descendente del líquido en el capilar de muestran en la Figura 2-4.

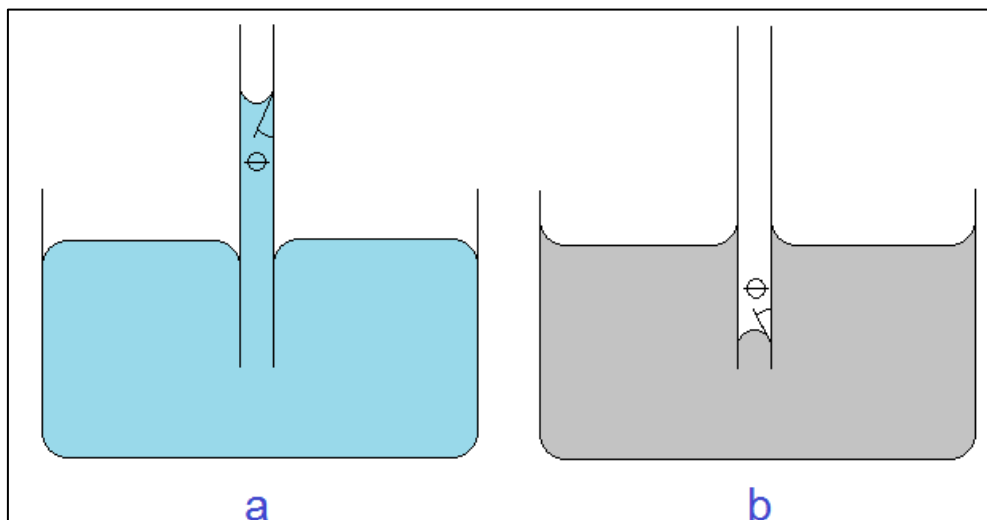


Figura 2-4. Ángulo de contacto líquido-sólido. a) agua-vidrio, b) mercurio-vidrio.

Balanceando las fuerzas que actúan que sobre el líquido en el capilar, puede obtenerse la Ecuación 2-3 que permite el cálculo de la tensión superficial utilizando el fenómeno de la capilaridad.

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2 \cos \theta} \approx \frac{r h \rho g}{2}$$

Ecuación 2-3. Ecuación de James Jurin, que permite calcular la tensión superficial de un líquido en función del radio de del capilar (r), la densidad del líquido (ρ) y la altura de la columna de líquido (h).

2.1.1.2. **Modificación de la tensión superficial por tensioactivos**

La estructura molecular que poseen los tensioactivos es conocida como anfipática. La anfipatía se define como la atracción y repulsión que presentan algunas moléculas en forma simultánea por un tipo de solvente dado. Estas moléculas presentan regiones, o grupos, afines por una determinada fase y regiones que tienden a ser expulsadas por dicha fase. Las sustancias que presentan anfipatía se denominan compuestos anfifílicos o anfipáticos. Esta estructura trae como consecuencia que, al disolver un tensioactivo en agua, la porción hidrofóbica compuesta por la cadena alquílica produce una distorsión de la estructura de puentes hidrógeno del solvente. Desde un punto de vista termodinámico la asociación del agua con las cadenas alquílicas es desfavorable y consecuentemente de la introducción de una región hidrofóbica en el seno de una masa de agua genera un potencial termodinámico conocido como *efecto hidrofóbico*. Este potencial se debe al efecto entrópico desfavorable producido cuando las moléculas de agua permanecen cercanas a la cadena alquílica, estas moléculas de agua deben mantener un orden muy elevado a fin de compensar la pérdida de posibilidades de formar uniones hidrógeno. Como resultado de la distorsión de esta estructura

de puentes hidrógeno, se produce una tendencia a expulsar las cadenas alifáticas del seno de la solución a la periferia del mismo. Por otro lado, la presencia del grupo hidrofílico previene la expulsión completa del tensioactivo de la fase acuosa.

Una situación energéticamente favorable se da cuando una fracción de moléculas de tensioactivo se posiciona en la interfase. La proporción de tensioactivo en la interfase dependerá del potencial químico generado, el cual a su vez depende con las propiedades del solvente, las características estructurales del tensioactivo y su concentración.

La estructura anfipática de los tensioactivos causa la concentración del mismo en la interfase y consecuentemente la reducción de la tensión superficial. Los tensioactivos en la interfase adquieren una orientación particular, la porción polar permanece en la fase acuosa y la porción hidrofóbica se orienta hacia afuera de dicha fase. Con esta orientación la energía libre disminuye considerablemente.

Cuando se agrega un tensioactivo al solvente puro, las moléculas se disponen mayormente en la interfase aire/líquido formando lo que se conoce como monocapa.

A medida que la concentración del tensioactivo aumenta, la monocapa se va poblando cada vez más, región 1, Figura 2-5. Y la tensión superficial va disminuyendo conforme la concentración aumenta.

La monocapa continuará creciendo hasta un momento dado en donde la cantidad de moléculas de tensioactivo sea lo suficientemente grande y la introducción de nuevas moléculas sea termodinámicamente desfavorable, resultando más conveniente la formación de micelas. Este punto se conoce como monocapa completa.

En las micelas los grupos hidrofílicos están orientados hacia afuera y los grupos hidrofóbicos hacia el interior. La micelización, es un mecanismo alternativo de adsorción que elimina la interacción con la cadena alquílica y reduce la energía libre del sistema.

La concentración a la cual las micelas comienzan a formarse se denomina Concentración Micelar Crítica (CMC). Concentraciones mayores de tensioactivo no modifican significativamente la tensión superficial de la solución, la cual se hace independiente de la concentración del mismo, Figura 2-5, región 2.

A partir de la CMC, la respuesta del sistema al aumento de la concentración del tensioactivo favorece la formación de micelas y no la adsorción en la interfase aire/líquido. Cuando la concentración es igual a la CMC, la interfase del líquido está saturada de tensioactivo.

La concentración micelar crítica es la propiedad fundamental entre las propiedades fisicoquímicas de los tensioactivos. Pequeños valores de CMC indican saturación interfacial a una concentración pequeña, y esto significa una gran eficiencia del tensioactivo.

Todos los tipos de tensioactivos (no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfotéricos) en medio acuoso presentan puntos de discontinuidad en las propiedades físicas que dependen del tamaño y número de partículas en solución. En la Figura 2-6, se muestran los cambios de algunas propiedades físicas en la vecindad de la CMC. Por lo tanto, la determinación de la CMC puede realizarse a partir del análisis de distintas propiedades fisicoquímicas. Los métodos más

utilizados son lo que registran cambios en conductividad eléctrica, tensión superficial, dispersión de luz e índice de refracción.

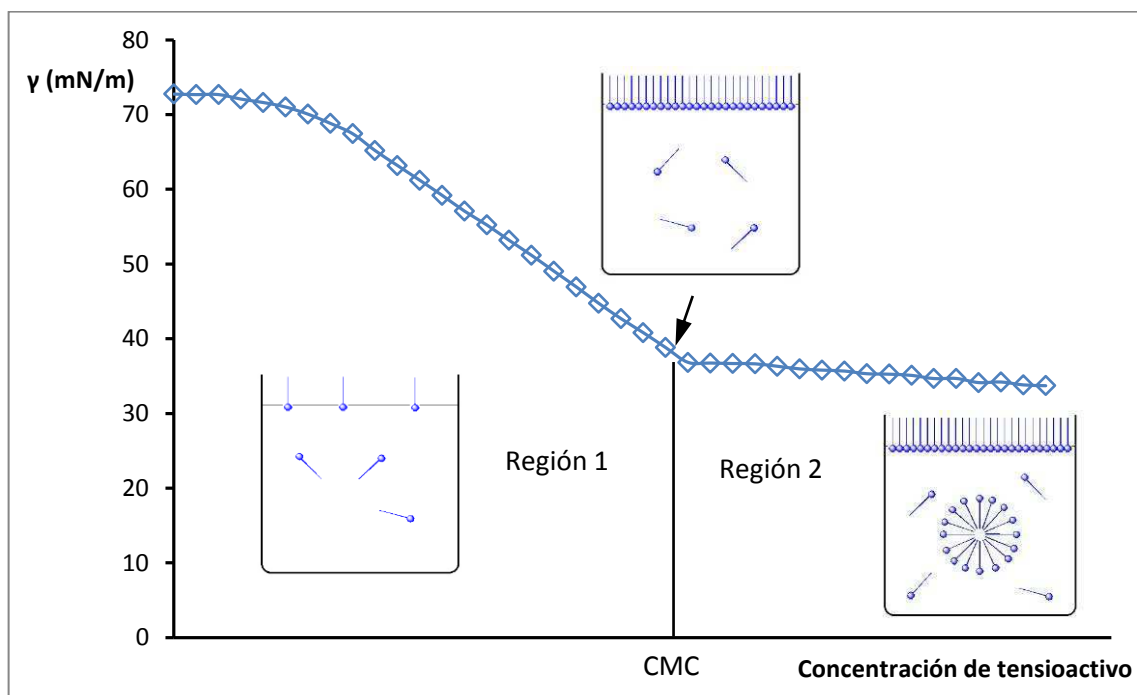


Figura 2-5. Regiones de la curva de tensión superficial en función de la concentración de tensioactivo.

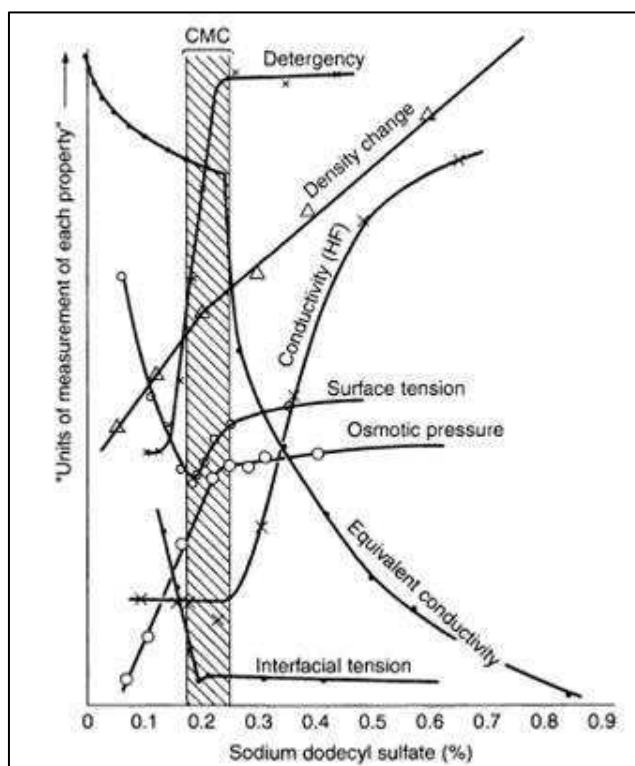


Figura 2-6. Modificación de las propiedades físicas en las cercanías de la CMC, para el SDS.

El valor de tensión superficial en la CMC, se denomina γ_{CMC} . Este valor es representativo de la capacidad que posee el tensioactivo para disminuir la tensión superficial de la solución.

Existe además un parámetro denominado Π_{CMC} , definido como la diferencia entre la tensión superficial del solvente y el valor γ_{CMC} . Este valor indica el intervalo de disminución en la tensión superficial producido por el tensioactivo. Tanto la γ_{CMC} como la Π_{CMC} son una medida del grado de efectividad en la reducción de la tensión superficial.

Una vez que la interfaz agua/aire se ha saturado, se comienzan a formar micelas, es decir agregados de moléculas de tensioactivos, cuya geometría varía según la concentración de estos. La Figura 2-7 representa las formas más corrientes. Inicialmente, los tensioactivos se reúnen en grupos llamados micelas esféricas. El tamaño de las micelas formadas puede variar desde 50 a 100 Å. Con la incorporación adicional de tensioactivo, las micelas se hinchan y se expanden. Los tensioactivos se reorganizan como cilindros y forman filas de "tubos". Esto se conoce como fase hexagonal. A alta concentración, tensioactivos ensamblan en capa. Esto se conoce como fase laminar y puede ser suficiente viscoso como para formar un gel.

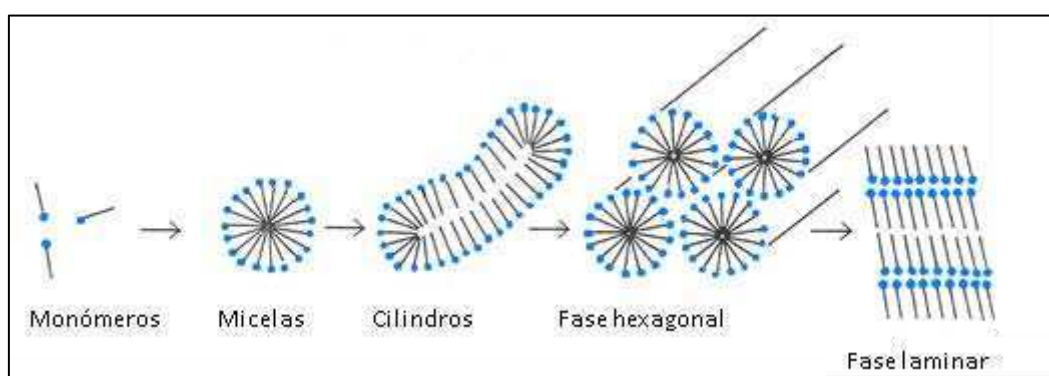


Figura 2-7. Organización de tensioactivos en solución.

Existen varios factores que modifican la CMC de los tensioactivos, entre los que se encuentran: presencia de electrolitos, presencia de otros compuestos orgánicos en solución, presencia de una segunda fase, estructura del tensioactivo y temperatura de la solución. Los más importantes son los últimos dos, los que analizaremos en detalle.

- Estructura del tensioactivo:

En medio acuoso, la CMC disminuye cuando el número de átomos de la cadena alquílica aumenta. Para tensioactivos no iónicos, el valor de CMC decrece 1/3 por cada par de metilenos agregados. Sin embargo cuando la cadena excede los 16 átomos de carbono, la variación se hace menor y para cadenas mayores a 18 átomos de carbono, ya no se observan diferencias. Esto se debe al enrollamiento de cadena alquílica [3].

La presencia de ramificaciones aumenta ligeramente la CMC. El mismo efecto se observa en cadenas insaturadas, presentando el isómero *trans* una CMC mayor a la del isómero *cis*. Esto se debe a factores estéricos, ya que grupos hidrofóbicos voluminosos presentan en comparación CMC mayores.

La introducción de grupos polares en la cadena alquílica, (-O-, -OH, etc) provocan incrementos significativos en los valores de CMC.

A igual número de carbonos, el reemplazo de la cadena hidrocarbonada por una fluorocarbonada, disminuirá la CMC.

En medio acuoso, los tensioactivos iónicos tienen CMC más altas que los no iónicos análogos [1]. Cuando el grupo hidrofílico se mueve desde la posición terminal a una posición central, la CMC aumenta, debido al cambio conformacional que sufre la estructura del tensioactivo. La carga y la forma de los iones modifican la CMC. En los tensioactivos catiónicos (por ej. amonio cuaternario), los compuestos de piridonio tienen menor CMC que los de alquiltrimetilamonio. Esto se debe a la mayor facilidad de empaquetamiento en el caso del grupo piridonio planar comparado el alquiltrimetilamonio tetraédrico.

Los tensioactivos con más de un grupo hidrofílico en la molécula presentan valores de CMC mayores a los equivalentes con un único grupo hidrofílico.

- Temperatura de la solución:

El efecto de la temperatura en la CMC de tensioactivos en medio acuoso es complejo. Los valores en un principio disminuyen con la temperatura, hasta llegar a un mínimo. Después de éste, la CMC aumenta rápidamente con la temperatura.

El aumento de la temperatura provoca una disminución en la hidratación del grupo hidrofílico favoreciendo la formación de micelas. A su vez, el aumento de la temperatura causa una desorganización en la estructura del agua en el entorno de la parte hidrofóbica del tensioactivo, lo que perjudica el proceso de micelización.

La magnitud relativa de estos dos efectos opuestos, determinará si la CMC aumenta o disminuye en un rango particular de temperatura.

Mayormente los mínimos de CMC están en el orden de los 25°C para los tensioactivos iónicos y 50°C para los no iónicos.

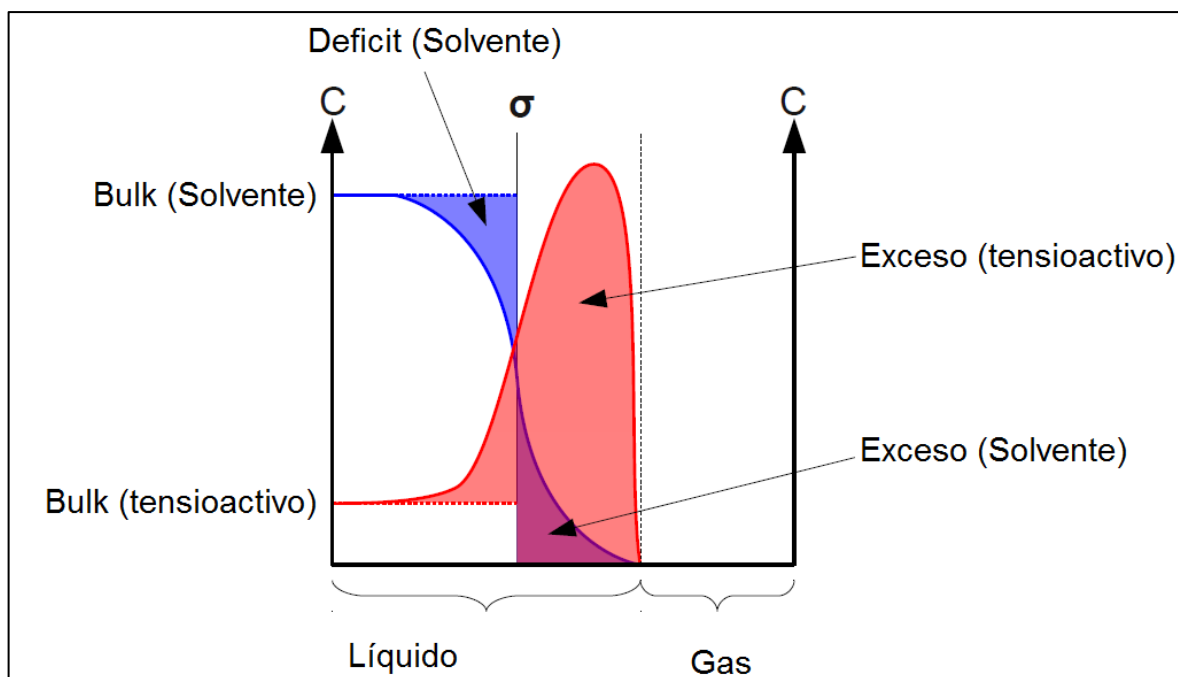


Figura 2-8. Exceso de concentración superficial para un tensioactivo en una interfase Líquido-gas.

La disminución de la tensión superficial es causada por el reemplazo de moléculas de solvente en la superficie por moléculas de tensioactivo, lo que provoca un exceso de concentración del tensioactivo sobre la superficie del líquido.

El cambio en la tensión superficial debido a este exceso de concentración superficial del tensioactivo, esta descrito por la ecuación de Gibbs, Ecuación 2-4.

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Ecuación 2-4. Ecuacion de Gibbs-Duhén aplicada a tensioactivos a presión y temperatura constante. $d\gamma$ es el cambio en la tension superficial, Γ_i es el exceso de concentración superficial del componente i y $d\mu_i$ es el cambio en el potencial químico.

El exceso de concentración superficial Γ_i , tiene unidades de $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ y expresa el hecho de que el tensioactivo se concentra en la superficie del líquido, como se esquematiza en la Figura 2-8.

El potencial químico, en el equilibrio de la interfase con sus respectivas fases, tiene la siguiente expresión:

$$d\mu_i = RT d \ln a_i$$

Ecuación 2-5. Potencial químico en función de la actividad a_i del componente i .

Reemplazando la Ecuación 2-5 en la Ecuación 2-4, y teniendo en cuenta que la actividad puede calcularse como fracción molar por la concentración ($a_i = x_i f_i$), se obtiene:

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln x_i f_i = -RT [\Gamma_0 d(\ln x_0 + \ln f_0) + \Gamma_1 d(\ln x_1 + \ln f_1)]$$

Ecuación 2-6. Variacion de la tension superficial, para un sistema de un soluto y solvente, el subíndice 0 indica el solvente y el subíndice 1 inidica el soluto.

En soluciones diluidas ($< 10^{-2}$ M) de solutos mono disociados, la actividad del solvente puede considerarse constante y el coeficiente de actividad del tensioactivo puede suponerse unitario. Así mismo la fracción molar del tensioactivo puede reemplazarse por su concentración molar C_i , obteniéndose una expresión que permite calcular el exceso concentración superficial como una constante por la derivada de la tensión superficial con respecto al logaritmo de la concentración de tensioactivo.

$$\Gamma_1 = - \frac{1}{2.303 RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C_1} \right)$$

Ecuación 2-7. Calculo del exceso de concentración superficial para un tensioactivo no ionico, utilizando la ecuación de Gibb-Duhén

El exceso de concentración superficial de un tensioactivo se calcula mediante la Ecuación 2-7, y puede considerarse igual a la concentración en la superficie. El término $d\gamma/d \ln C_1$ es la derivada de la gráfica de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración. El exceso de concentración superficial máximo (Γ_m) que alcanza el tensioactivo se determina en base a la pendiente de la zona lineal en dicha gráfica, representada en rojo en la Figura 2-9.

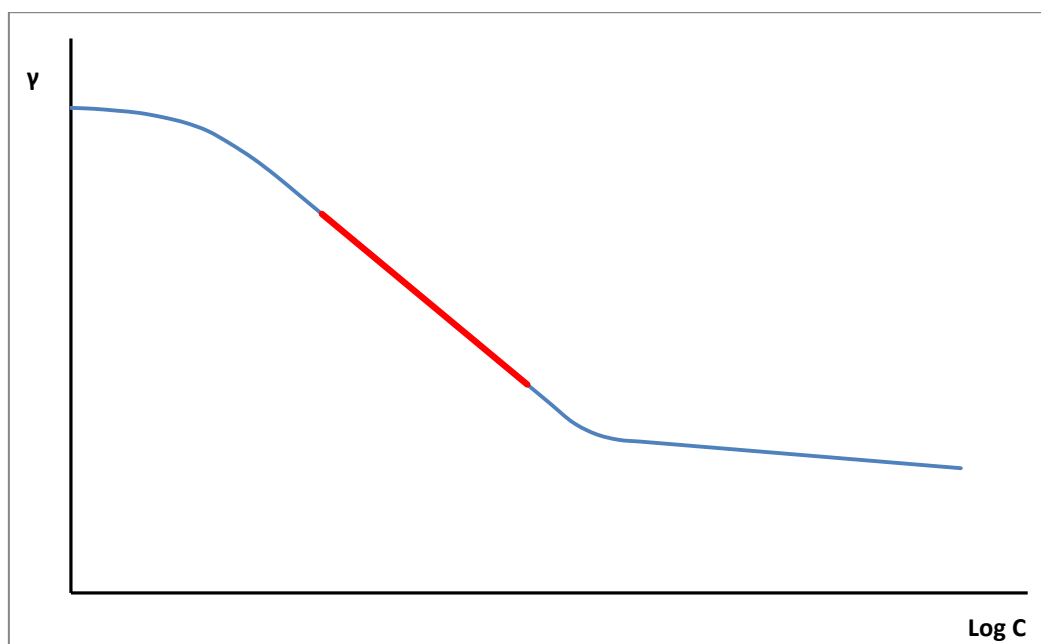


Figura 2-9. Variación de la tensión superficial en función del logaritmo de la concentración del tensioactivo, la pendiente de la zona esquematizada en rojo determina el exceso de concentración superficial del tensioactivo.

El exceso de concentración superficial máximo Γ_m es una medida de la efectividad en la adsorción del tensioactivo en la interfase debido a que es el máximo valor de concentración que puede alcanzarse. Representa el número de moles absorbidos por cm^2 en la interfase y es una medida importante en la determinación de las propiedades de los tensioactivos (espumante, humectante, emulsificante, etc.).

La relación entre la estructura del tensioactivo y su efectividad de adsorción depende del número de átomos de carbono en la cadena lineal. Entre 10 y 16 átomos no se ve grandemente afectada, sin embargo, cuando el número de átomos de carbonos es superior a 16, la efectividad en la adsorción disminuye significativamente debido al enrollamiento de las cadenas.

Un incremento de la temperatura hace que la efectividad en la adsorción sea menor debido a la mayor agitación térmica de las moléculas superficiales.

Asociada a Γ_m se encuentra el área superficial por molécula en la interfase (a_m^S), la cual provee información sobre el empaquetamiento y la orientación de las moléculas de tensioactivos cuando se los compara con las dimensiones de las moléculas obtenidas por modelado molecular. Describe la manera en que ordenan las moléculas del tensioactivo en la superficie y la orientación de las mismas.

Se puede calcular a partir del exceso de concentración superficial mediante la siguiente relación:

$$a_m^S = \frac{1 \cdot 10^{-16}}{N_A \Gamma_m}$$

Ecuación 2-8. Cálculo del área superficial por molécula en la interfase, a partir del exceso de concentración superficial. N_A es el número de Avogadro.

El área de la sección transversal a una cadena alquílica es de $20 \text{ \AA}^2$, para un benceno es de $25 \text{ \AA}^2$.

Los tensioactivos, tanto iónicos como no iónicos presentan valores de a_m^S que hacen suponer que el área ocupada en la superficie se debe al grupo hidrofílico hidratado más que el grupo hidrofóbico. Si otro grupo hidrofílico se añade a la molécula el área superficial aumenta. La posición del grupo hidrofílico no afecta significativamente a_m^S , ni tampoco lo hace una ramificación en la cadena carbonada.

a_m^S Aumenta al aumentar la temperatura debido a la mayor energía cinética de las moléculas en la superficie.

Una eficiente adsorción del tensioactivo sobre la superficie se dará cuando sea necesaria una baja concentración en el seno de la solución para lograr una gran concentración de exceso superficial. Esta relación entre concentración de exceso superficial Γ_1 y concentración en el seno del líquido C_1 , está dada por la isoterma de adsorción del tensioactivo [4]. En la Tabla 2-1, se dan los modelos más frecuentemente utilizados para modelar la adsorción del tensioactivo en la superficie del líquido.

Tipo de isoterma	Isoterma de adsorción
Henry	$Ka_1 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_m}$
Freundlich	$Ka_1 = \left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_m}\right)^{1/m}$
Langmuir	$Ka_1 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_m - \Gamma_1}$
Volmer	$Ka_1 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_m - \Gamma_1} e^{\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_m - \Gamma_1}\right)}$
Frumkin	$Ka_1 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_m - \Gamma_1} e^{\left(-\frac{2\beta\Gamma_1}{kT}\right)}$
Van der Waals	$Ka_1 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_m - \Gamma_1} e^{\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_m - \Gamma_1} - \frac{2\beta\Gamma_1}{kT}\right)}$

Tabla 2-1. Isotermas de adsorción usadas para modelar la adsorción del tensioactivo en la superficie del líquido. Para tensioactivos no iónicos la actividad a_1 puede ser reemplazada por su concentración. K , Γ_m , m y β , son los parámetros de los distintos modelos.

La eficiencia de adsorción es un parámetro de relevante importancia a la hora de seleccionar un tensioactivo, sin embargo para la gran mayoría de la aplicaciones no es necesario conocer que isoterma sigue el tensioactivo, si no conocer la concentración del tensioactivo que causa la saturación en superficie, es decir la concentración del tensioactivo que permite alcanzar Γ_m o al menos estar cercana. Teniendo en cuenta la Ecuación 2-7 y aplicando las isotermas de la Tabla 2-1, puede observarse que cuando la disminución de tensión superficial provocada por el tensioactivo es 20 mN.m^{-1} , la concentración de exceso superficial Γ_1 es muy próxima a Γ_m (>85%).

De esta forma una reducción de 20 mN.m^{-1} con respecto a la tensión superficial del líquido puro indica condiciones de saturación en la superficie (o cercanas) y por ende la concentración de tensioactivo que causa esta reducción es una indicadora de la eficiencia del

surfactante. Esta concentración se conoce C_{20} y a veces es expresada como pC_{20} . Altos valores de pC_{20} (bajos de C_{20}) indican una elevada de eficiencia de adsorción.

La estructura del tensioactivo tiene una gran influencia en la pC_{20} , un incremento en el largo de la cadena carbonada trae aparejado un incremento en la eficiencia.

En general a igual número de átomos de carbono de la cadena alquílica, la eficiencia es mayor en los tensioactivos no iónicos que en los iónicos. Esto se debe a que en adsorción de tensioactivos iónicos se generan repulsiones eléctricas entre las cabezas polares que se encuentran adsorbidas en la superficie.

Cuando el grupo hidrofóbico presenta ramificaciones, los carbonos en las cadenas laterales producen un incremento menor en la eficiencia que los de la cadena principal.

Un método conveniente para medir los efectos relativos de factores estructurales de los tensioactivos en el proceso de formación micelar y de adsorción es determinar la relación entre CMC y C_{20} . Un incremento en la relación CMC/C_{20} se produce cuando algún factor inhibe la micelización en mayor medida que la adsorción en la interfase, mientras que una disminución indica una inhibición en la adsorción.

En los tensioactivos iónicos, la relación CMC/C_{20} no se incrementa sustancialmente por el aumento en la longitud de la cadena alquílica (C_{10} - C_{16}). La introducción de ramificaciones en la porción hidrofóbica, la introducción de grupos voluminosos y la introducción del grupo hidrofílico en el centro de la molécula aumenta la CMC/C_{20} .

En los tensioactivos no iónicos, la relación se incrementa con el aumento del tamaño del grupo hidrofílico (por ejemplo óxido de etileno), manteniendo la longitud de la cadena carbonada convergiendo a un valor máximo luego del cual no se observa cambio. Por otro lado, disminuye si se mantiene constante la cabeza polar y aumenta la cadena alquílica. El primer efecto se debe al incremento del tamaño del grupo hidrofílico. El segundo efecto, se refleja en el aumento del diámetro de la micela a medida que el grupo hidrofóbico incrementa su longitud, por lo tanto, aumenta el área superficial para acomodar los grupos hidrofílicos.

En general los tensioactivos iónicos disueltos en agua destilada, tanto aniónicos como catiónicos, de cadena alquílica lineal a temperatura ambiente presentan relaciones de CMC/C_{20} menores a tres, mientras que los no iónicos tradicionales bajo iguales condiciones presentan relaciones del orden de siete o mayores. Los tensioactivos anfotéricos presentan relaciones intermedias entre estos.

2.1.1.3. *Parámetros termodinámicos de adsorción*

El cambio de energía libre de Gibbs en el proceso de adsorción (ΔG_{ad}^0) indica si el proceso es espontáneo, y su magnitud la fuerza impulsora de este fenómeno.

El cálculo de la energía libre de adsorción para soluciones acuosas, empleando datos de tensión superficial en la vecindad de la CMC, donde los datos son habitualmente registrados en detalle, fue sugerido por Rosen y Aronson [5]. La energía libre se calcula a partir de la Ecuación 2-9, donde a_π es la actividad del tensioactivo en la fase acuosa a la presión de superficie π ($\pi = \gamma_0 - \gamma$) en la región de saturación del tensioactivo, es decir cuando $\Gamma_1 = \Gamma_m$ y $a_1 = a_m^s$.

$$\Delta G_{ad}^0 = RT \ln a_{\pi} - \pi a_m^S$$

Ecuación 2-9. Cálculo de la energía libre de Gibbs de adsorción a partir de mediciones de CMC.

El estado estándar de la superficie es una monocapa con un empaquetamiento compacto (mínima área superficial por molécula) y con presión de superficie cero. Para tensioactivos no iónicos con concentraciones menores a 10^{-2} M, la actividad se puede sustituir por la fracción molar, resultando la Ecuación 2-10, donde C_{π} es la concentración del tensioactivo en la fase acuosa a la presión de superficie π y ϖ es el número de moles por litro de agua. En particular esta ecuación suele emplearse cuando $\pi = 20$ y consecuentemente $C_{\pi} = C_{20}$.

$$\Delta G_{ad}^0 = RT \ln \frac{C_{\pi}}{\varpi} - \pi a_m^S$$

Ecuación 2-10. Cálculo de energía libre de adsorción en función de los parámetros de superficie medidos.

2.1.1.4. *Parámetros termodinámicos de micelización*

Los efectos de las variaciones estructurales de los tensioactivos en el valor de la CMC pueden analizarse a partir del proceso de formación de micelas. La determinación de los parámetros termodinámicos de micelización ΔG_{mic}^0 , ΔH_{mic}^0 y ΔS_{mic}^0 juega un papel importante en la interpretación de este proceso. La energía libre de Gibbs de micelización ΔG_{mic}^0 , deriva de la CMC por tratamiento de la formación de micelas como un proceso análogo a separación en fases [6]. El estado inicial estándar del tensioactivo en su forma no micelar se supone como un hipotético estado de fracción molar x , pero con las moléculas comportándose como a dilución infinita. El estado final es la formación de micelas. La energía libre de micelización para tensioactivos no iónicos puede calcularse a partir de siguiente expresión:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln x_{CMC}$$

Ecuación 2-11. Cálculo de la energía libre de Gibbs de micelización para un tensioactivo no iónico.

Cuando la CMC es menor o igual a 10^{-1} M la expresión se puede aproximar a:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln \frac{CMC}{\varpi}$$

Ecuación 2-12. Cálculo de la energía libre de Gibbs de micelización para un tensioactivo no iónico con $CMC \leq 10^{-1}$ M.

A partir de la Ecuación 2-12, se puede observar que cuando la CMC disminuye el valor de la energía de micelización se hace más negativo, es decir, el proceso de micelización se hace más favorable. Los valores negativos obtenidos en la energía de micelización son producto del aumento de entropía del sistema y solo depende del término entálpico en menor medida. El cambio de entalpía oscila entre -4 y +9 KJ.mol⁻¹ para tensioactivos no iónicos en solución acuosa [7].

2.1.1.5. *Utilización de tensioactivos*

2.1.1.5.1. *Detergencia [8]*

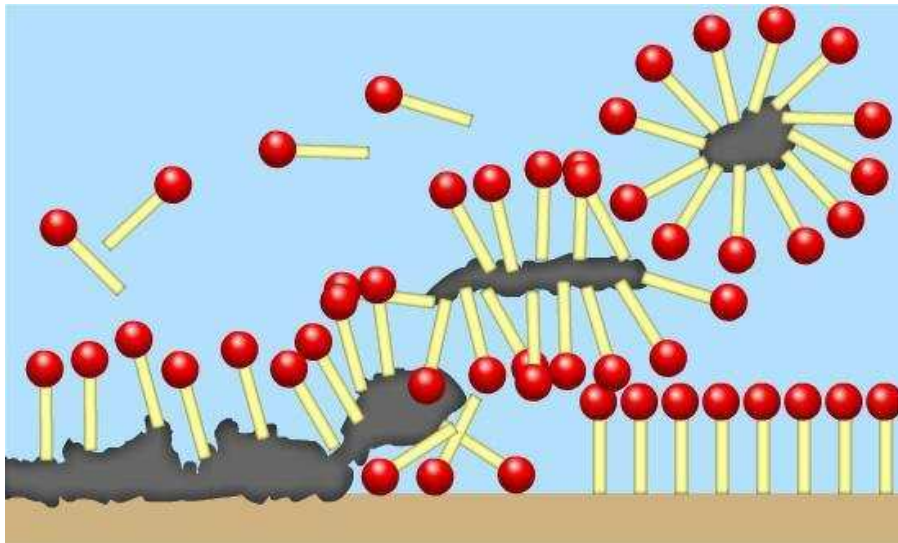


Figura 2-10. Esquema del proceso seguido por el tensioactivo para remoción de suciedad hidrofóbica de una superficie. El mismo se conoce como detergencia.

Los tensioactivos son utilizados como detergentes para limpiar las manchas de componentes hidrofóbicos como por ejemplo grasa. El mecanismo seguido se conoce como de “enrollado” (Figura 2-10). Inicialmente los tensioactivos se unen a las grasas por sus colas no polares y mediante el uso de energía mecánica se separa la suciedad hidrofóbica del medio de lavado. La mancha es atrapada entonces en el núcleo hidrofóbico de las micelas, evitando de este modo su redeposición.

2.1.1.5.2. *Formación de espumas [9]*

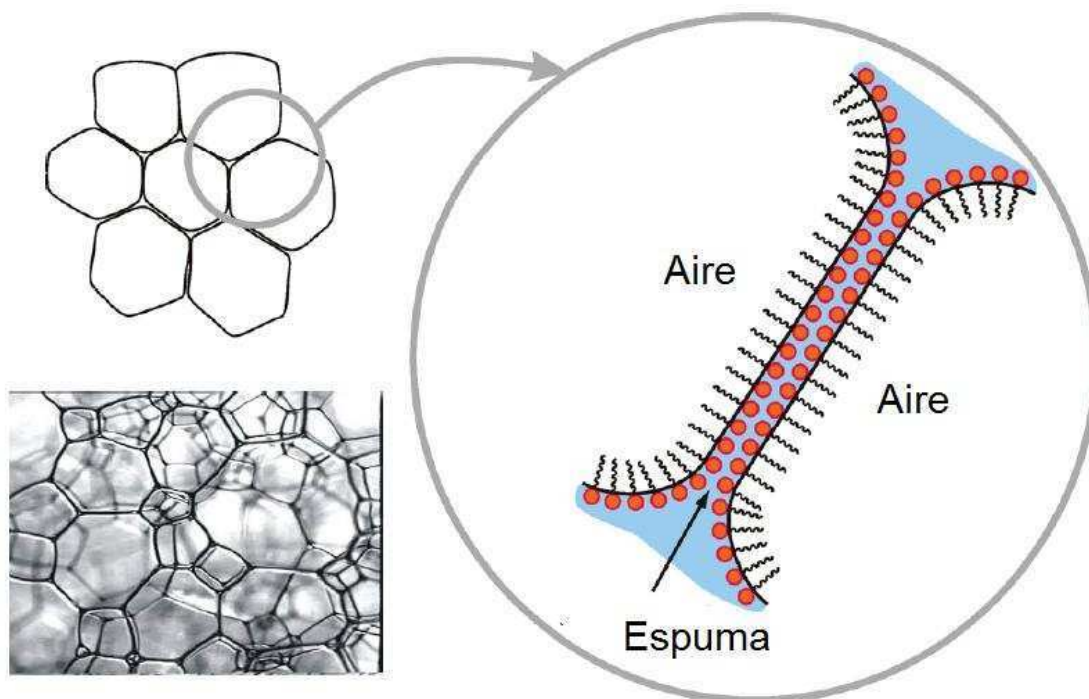


Figura 2-11. Esquema de formación de espuma por un tensioactivo.

Una espuma se compone de burbujas de gas, por lo general burbujas de aire atrapadas, en una película líquida delgada que contiene tensioactivos, que aseguran la estabilidad de la espuma. Las cabezas polares están presentes en la película de líquido y las colas hidrofóbicas en la interfase con el aire (Figura 2-11).

2.1.1.5.3. *Emulsificación [10]*

Una emulsión es un sistema de 2 fases líquidas en donde uno de los líquidos se encuentra disperso en el otro en forma de pequeñas esferas. Las emulsiones pueden ser del tipo “oil in water” o “water in oil”.

Usualmente, si dos líquidos de polaridades muy distintas son mezclados sin el agregado de un agente emulsificador, la emulsión formada es inestable y los líquidos se separan en fases bien definidas. Esto se debe a que las estructuras moleculares de cada líquido son por lo general demasiado diferentes para poder asociarse. La tensión interfacial es la diferencia en la cohesión.

Como en las interfaces líquido/aire, los surfactantes son adsorbidos en la interfase y disminuyendo de este modo el poder de repulsión entre los dos líquidos. En una mezcla de agua/aceite, con la cabeza polar del tensioactivo se encuentra en la fase acuosa, mientras que la porción hidrófoba se sumerge en el aceite.

2.1.1.6. *Medición de la tensión superficial*

2.1.1.6.1. *Introducción*

Los métodos de medición de tensión superficial se dividen en 2 grandes grupos: los métodos estáticos y los métodos dinámicos.

En los métodos estáticos, la medición de la tensión superficial se realiza sobre una superficie estacionaria formada y sin posibilidades de renovación. Estos métodos pueden basarse en: i) La diferencia de presión establecida en una superficie curva de un líquido. Los equipos que emplean este principio miden presiones hidrostáticas de diferentes maneras e incluyen el método de elevación capilar con sus numerosas variantes, el método de presión máxima de la burbuja y los métodos del peso de la gota y de la forma de una gota en reposo (gota sessile); ii) La formación de un film de líquido adherido temporalmente a soportes de distinto tipo. El método del anillo (tensiómetro de du Noüy) y el método de separación de la placa (Wilhelmy) son los más representativos.

Los métodos dinámicos dependen de las extensiones y contracciones de la superficie líquida causadas por ciertas vibraciones en el líquido. La tensión superficial forma parte de las fuerzas restauradoras de la superficie y puede calcularse por observación de la periodicidad de las vibraciones producidas. Los métodos incluyen determinación de longitudes de onda generadas en una superficie y las oscilaciones de la gota pendiente, entre otras.

El método del ascenso capilar, basado en la Ecuación 2-3, es el método absoluto más exacto, pero teniendo en cuenta algunas consideraciones experimentales puede obtenerse mediciones precisas utilizando los otros métodos. Por ejemplo la mayoría de las dificultades pueden evitarse calibrando los aparatos con líquidos de tensiones superficiales conocidas. Así mismo es esencial una escurpulsosa limpieza, ya que las soluciones acuosas son muy

susceptibles a la contaminación por vestigios de grasa, las cuales provocan una gran reducción de la tensión superficial.

En esta tesis las mediciones de la tensión superficial se realizaron por el método de presión máxima de burbuja (MPMB) [11] debido a las ventajas que presenta y se detallan a continuación.

El principio de funcionamiento del MPMB se basa en medir la presión necesaria para lograr la salida de burbujas de aire por un capilar de pequeño diámetro sumergido en forma vertical en el líquido cuya tensión superficial se desea medir.

El crecimiento de una burbuja en el extremo de un tubo capilar tiene lugar cuando un gas incrementa la presión dentro del tubo capilar o tubo burbujeador. La presión dentro del gas dentro del tubo, depende del radio de la burbuja, y este último cambia a medida a que la burbuja se forma hasta desprenderse del capilar, como se esquematiza en la Figura 2-12.

En una primera etapa, el radio de curvatura de la burbuja R es muy grande (etapa 1 en la Figura 2-12), de forma tal que la diferencia de presión a través de la interfase es pequeña. A medida que la burbuja crece, el radio de curvatura disminuye y la presión dentro de la burbuja aumenta (etapa 2). La disminución del radio de la burbuja se produce hasta que alcanza un mínimo y consecuentemente la presión es máxima, en este punto la burbuja es hemiesférica y su radio R es igual al radio del capilar r (etapa 3). Posteriormente a medida que el radio de la burbuja crece la presión va disminuyendo hasta que la burbuja se desprende (etapa 4) y el ciclo vuelve a comenzar.

Es importante notar que para capilares de pequeño diámetro la diferencia entre el radio de curvatura y el radio del capilar es depreciable en el momento que la burbuja es hemiesférica. En cambio para tubos capilares de radio mayor, la burbuja ya no es hemiesférica en el momento de la ruptura, debido al empuje recibido por el líquido.

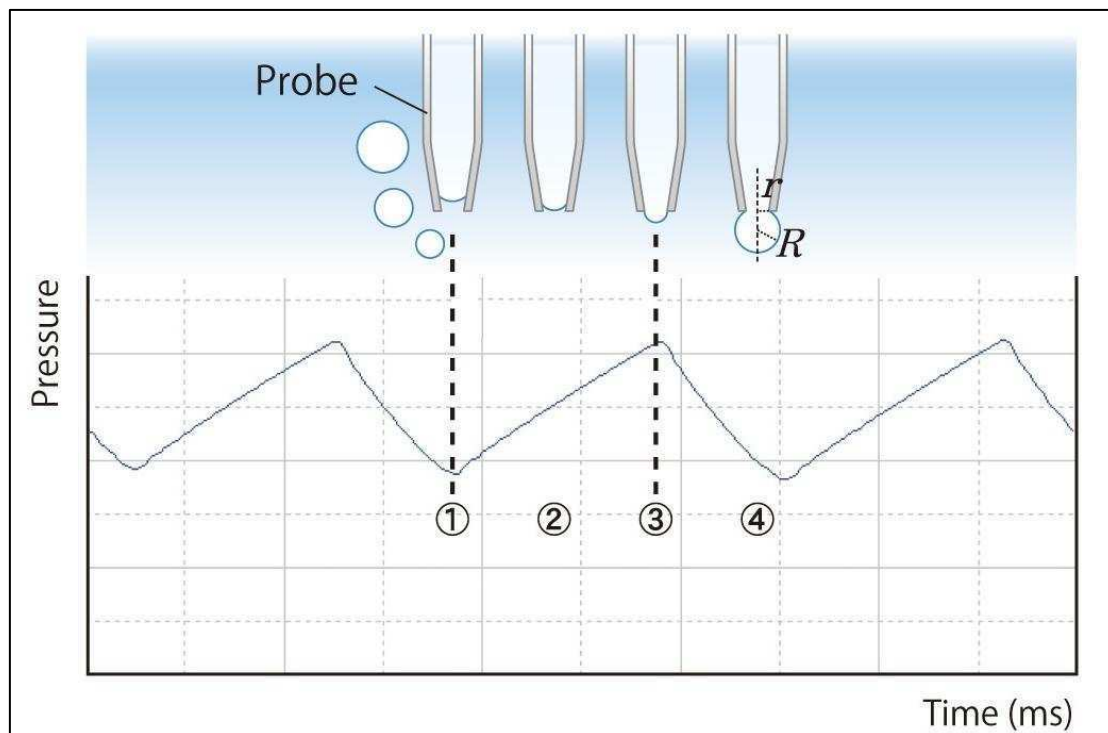


Figura 2-12. Etapas del crecimiento de la burbuja en un capilar sumergido en forma vertical en un líquido.

La relación entre la presión máxima y el radio del capilar está dada por la Ecuación 2-13, conocida como ecuación de Laplace.

$$P_{Max} = 2 \frac{\gamma}{r}$$

Ecuación 2-13. Ecuación de Laplace.

De esta forma a partir de la medición de la presión máxima de la burbuja, puede obtenerse el valor de la tensión superficial para cualquier capilar de radio pequeño, sumergido verticalmente en un tubo una distancia h , según la Ecuación 2-14. Donde el término $gh(\rho_l - \rho_g)$ es la presión hidrostática.

$$P_{Max} = gh(\rho_l - \rho_g) + 2 \frac{\gamma}{r}$$

Ecuación 2-14. Expresión de la presión máxima para la libreación de burbujas en función de la tensión superficial (γ), el radio del capilar (r), la distancia de inmersión del capilar (h) y las densidades del líquido y el gas (ρ_l y ρ_g).

Al utilizar la Ecuación 2-14, se debe conocer con precisión la densidad de los fluidos y la distancia de inmersión del capilar, lo que representa cierta dificultad experimental. Para eliminar estas incomodidades, se han ideado ciertos diseños experimentales que hacen que este término sea cero, o que sea fácilmente calculable. El diseño con el que hemos trabajado en esta tesis es el de Brown [12], y consiste en que la punta del capilar quede sumergida lo menos posible, típicamente $\leq 0,5$ mm, de forma que el término de presión hidrostática sea despreciable. Si esto ocurre, la tensión superficial puede ser calculada directamente mediante la Ecuación 2-13. Para que esta aproximación experimental sea efectiva, es aconsejable una inmersión mínima igual al diámetro de las burbujas generadas y que el diámetro externo del capilar sea más pequeño que el diámetro de las burbujas [11].

El MPMB, presenta una serie de ventajas: tiene una precisión del orden de 0,2% (lo que lo sitúa entre los más precisos), es independiente del ángulo de contacto θ , según como sea el diseño experimental permite medir sin conocer la densidad del líquido, las mediciones son rápidas, requiere poca cantidad de muestra y es prácticamente libre de contaminación debido a la continua renovación que existe en la superficie expuesta.

Para correctas mediciones se debe tener en cuenta ciertas cuestiones sensibles: el diámetro del recipiente no debe ser menor a los 20 mm para evitar curvaturas en la superficie a medir, cuanto menor sea el radio del capilar menor será el error introducido, la velocidad de salida de burbujas debe regularse entre una por segundo y una cada 10 segundos.

2.1.1.6.2. Arreglo experimental:

En esta tesis, se utilizó un equipo construido en el laboratorio [13] siguiendo el diseño de Brown.

En la Figura 2-13, se esquematiza el equipo utilizado, el cual está constituido por:

- **Generador de presión:** una ampolla de decantación de 500 ml y un Erlenmeyer de 1000 ml al cual se ha introducido en su base un conducto de drenado.
- **Celda de medición:** vasos de precipitado de 5 a 6 ml.
- **Manómetro de ramas abiertas:** realizado con un tubo de radio interno de 0.4mm, apoyado sobre una escala milimetrada.

- **Crique de laboratorio:** para elevar la celda de medición hasta la altura apropiada.

Los distintos fragmentos del equipo se unieron con tubos de goma de 0,5 mm de diámetro interno y fueron sellados con sellador convencional.

Como líquido manométrico se utilizó hexano saturado en yodo $\delta = 0,657 \text{ g.cm}^{-3}$.

Se utilizó un capilar especialmente construido de $r_{cap} \cong 8.10^{-3} \text{ cm}$ para poder obtener diferencias de altura apreciables en el manómetro, aun con líquidos o soluciones de baja tensión superficial.

El radio del capilar se determinó por calibración con líquidos de tensión superficial conocida [14].

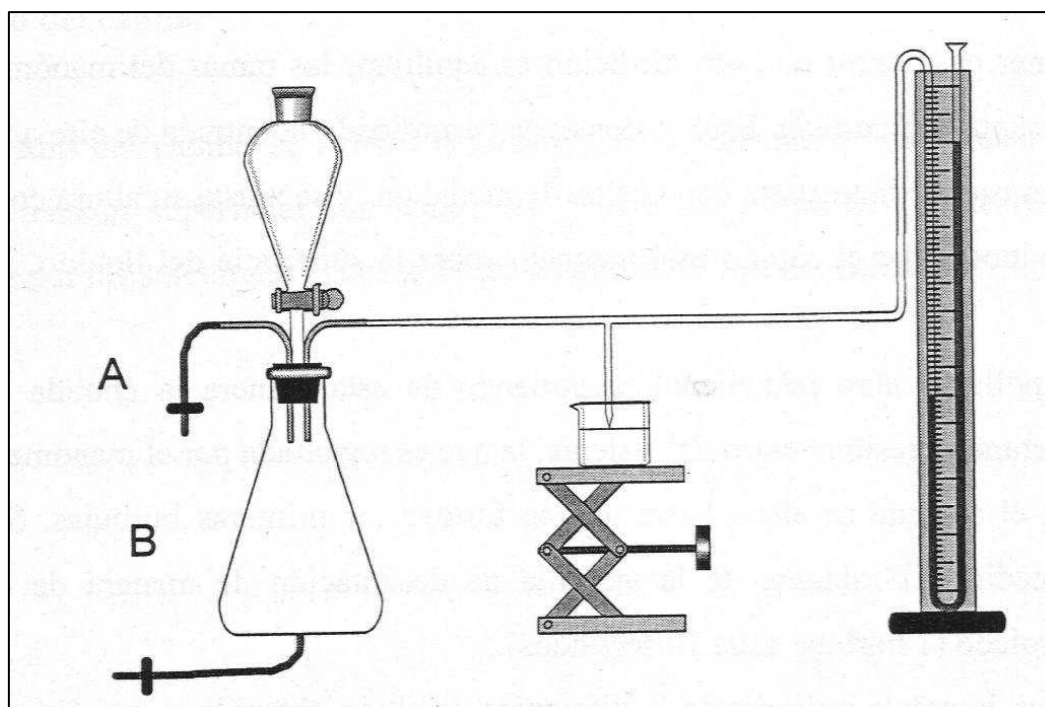


Figura 2-13. Equipo para medición de tensión superficial por el MPMB.

El funcionamiento del instrumento se describe a continuación. Como primer paso se deben equilibrar las ramas de manómetro con la ampolla de decantación cerrada. Esto se consigue permitiendo la entrada de aire a través de la llave (A). Luego se introduce la muestra en la celda de medición y se ajusta su altura con el crique de laboratorio de modo que le capilar esté apoyado sobre la superficie del líquido. En este punto se cierra la llave (A).

La ampolla se abre lentamente permitiendo de esta manera la entrada de agua al Erlenmeyer y generando presión dentro del sistema, la que es registrada en el manómetro.

La presión del sistema se eleva hasta que se forman las primeras burbujas. Se regula el flujo de agua desde la ampolla de forma de obtener un burbujeo controlado (1 burbuja cada 10 segundos).

Se lee en la escala milimetrada la diferencia de altura obtenida, y por último se retira la celda bajando el crique.

El agua acumulada en el erlenmeyer se drena periódicamente por medio de la llave (B).

La altura obtenida en el manómetro se transforma en presión por medio de la ecuación:

$$\Delta P = \rho gh$$

Ecuación 2-15. Cálculo de presión en función de la diferencia de altura medida.

Con esta presión y haciendo uso de la ecuación de Laplace (Ecuación 2-13) Se obtiene la expresión con la que se calcula la tensión superficial de la muestra:

$$\gamma = \frac{r}{2} \rho gh$$

Ecuación 2-16. Cálculo de la tensión superficial de una muestra a partir de los datos experimentales. ρ es la densidad del líquido utilizado en el manómetro, r el radio del capilar calculado por calibración y g es la altura medida en el manómetro.

2.1.1.6.3. Determinación de la densidad del líquido manométrico

Se disolvió iodo en hexano analítico hasta saturación. La solución se almacena en frasco color caramelo y contratapa de PTFE.

La determinación de la densidad se realizó con un picnómetro de 10 ml a 25 °C (9,868 ± 0,002) ml. Se registró la temperatura ambiente con un termohigrómetro digital encontrándose en todo momento en los ± 2 °C.

2.1.1.6.4. Calibración del capilar

Sustancia	h (cm)	u(h) (cm)	ΔP (dyn.cm ⁻²)	u(ΔP) (dyn.cm ⁻²)	γ (25°C) (dyn.cm ⁻¹)
Agua	18,3	0,1	11780	39	71,99
Glicerol	16,2	0,1	10440	37	63,40
Formamida	14,6	0,1	9423	35	57,03
Etanolamina	12,3	0,1	7949	33	48,32
Etilénglicol	12,1	0,1	7804	33	47,99
Dielénglicol	11,5	0,1	7422	32	44,77
Dimetilsulfóxido	10,9	0,1	7036	30	42,92
Anilina	10,8	0,1	6932	29	42,12
Benzonitrilo	9,7	0,1	6268	30	38,79
Tetracloroetano	8,8	0,1	5649	30	35,58
Dioxano	8,2	0,1	5314	29	32,75
Acetonitrilo	7,2	0,1	4641	28	28,66
Dicloroetano	7,0	0,1	4496	28	27,20
n-Butanol	6,1	0,1	3923	27	24,93
Acetato de etilo	5,8	0,1	3756	26	23,39
Metanol	5,6	0,1	3632	26	22,07
Etanol	5,6	0,1	3591	26	21,97
2-Propanol	5,2	0,1	3383	26	20,93
Hexano	4,6	0,1	2947	25	17,89

Tabla 2-2. Calibración del capilar utilizando líquidos puros.

Las masas fueron registradas en una balanza analítica. Resultando en un valor de densidad de $(0,657 \pm 0,001) \text{ g.cm}^{-3}$.

El radio del capilar se calibró empleando 20 líquidos de elevada pureza, cuyos valores de tensión superficial son conocidos [15]. La elección de los líquidos se realizó para cubrir el rango de tensiones superficiales esperado para los tensioactivos ensayados ($30\text{-}75 \text{ mN.m}^{-1}$). Los valores obtenidos para la calibración se presentan en la Tabla 2-2.

Como incertidumbre en la altura se tomó la mínima división de la escala (1 mm), el cálculo de la incertidumbre en la presión se realizó mediante la Ecuación 2-17:

$$u(\Delta P) = \Delta P \cdot \sqrt{\left(\frac{u(h)}{h}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho)}{\rho}\right)^2}$$

Ecuación 2-17. Estimación de la incertidumbre en la presión medida en el manómetro.

La calibración y las cifras de mérito obtenidas se presentan en la Figura 2-14.

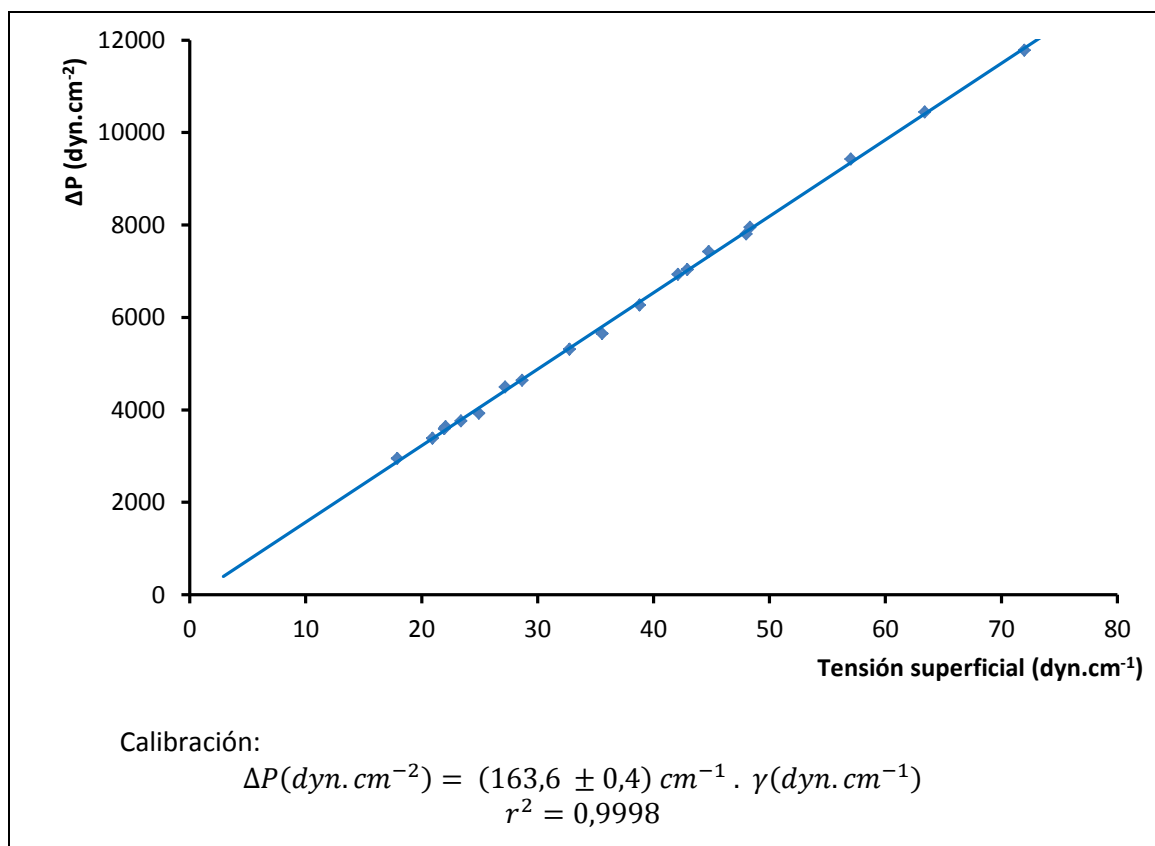


Figura 2-14. Calibración de ΔP en función de la tensión superficial de líquidos puros.

Teniendo en cuenta que a partir de Laplace (Ecuación 2-13), la pendiente de este gráfico debe ser $2/r$, se tiene que el radio del capilar es $(1,22 \pm 0,06) \cdot 10^{-2} \text{ cm}$.

2.1.1.6.5. Error en la medición de tensión superficial

El error en la predicción de la tensión superficial obtenido a partir de la calibración dada en la Figura 2-14, puede estimarse según:

$$u_{cal}(\gamma) = \frac{S_{x/y}}{A} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(\gamma - \bar{\gamma})^2}{\sum_i (\gamma_i - \bar{\gamma})^2}}$$

Ecuación 2-18. Cálculo de la incertidumbre en la tensión superficial debida a la calibración de ΔP vs. γ . Donde A , es la pendiente de la calibración, n es el número de replicas medidas, m es el número de puntos utilizados en la calibración ($=20$), $S_{x/y}$ es el desvío estándar de los residuos de la regresión, γ_i son los valores de tensión superficial de los líquidos de calibrado y $\bar{\gamma}$ es su valor medio.

Otra fuente de error en la medición de la tensión superficial es la temperatura, la relación entre estos dos parámetros está dada por la ecuación de Van der Waals (Ecuación 2-2), la cual puede ser reducida[16] para pequeños intervalos de temperatura a la expresión dada en Ecuación 2-19, la que permite calcular la tensión superficial en función de la temperatura.

$$\gamma = \gamma_0 (1 + \beta(T - T_0))$$

Ecuación 2-19. Cálculo de la tensión superficial para pequeñas variaciones en la temperatura. T_0 y γ_0 son las temperatura y tensión superficial de referencia. Para el caso del agua $T_0 = 25^\circ\text{C}$, $\gamma_0 = 71,99 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y $\beta = (-0,00212 \pm 0,00002) \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$.

Teniendo en cuenta expresión, puede estimarse la incertidumbre en la tensión superficial debido a la temperatura como $u_T(\gamma) = |\gamma_0 \beta| u(T)$. Las experiencias de determinación de tensión superficial fueron realizadas garantizando los $25 \pm 2^\circ\text{C}$, lo que conduce a una incertidumbre $u(\gamma) \leq 0,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. La incertidumbre estándar en la tensión superficial se calcula según:

$$u(\gamma) = \sqrt{u_{cal}(\gamma)^2 + u_T(\gamma)^2}$$

Ecuación 2-20. Incertidumbre en la tensión superficial.

2.1.1.7. Medición de la concentración micelar crítica

2.1.1.7.1. Introducción

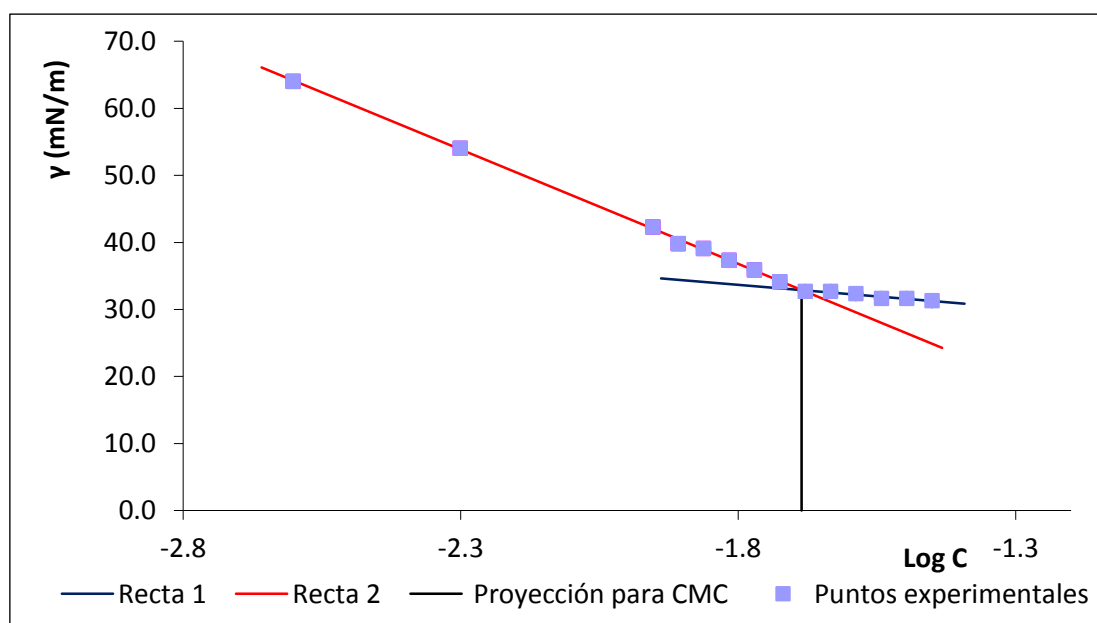


Figura 2-15. Medición de la tensión superficial a partir del gráfico de γ en función de $\text{Log}(C)$.

Como se señaló en el apartado 2.1.1.2, las propiedades fisicoquímicas de una solución de tensioactivo varían muy abruptamente en el entorno de la CMC. Este hecho se utiliza para su medición.

El procedimiento seguido consiste en preparar diluciones a partir de una solución stock del tensioactivo y registrar su tensión superficial. El grafico de γ en función del logaritmo de la concentración del tensioactivo presenta 2 zonas rectas, como se muestra en la Figura 2-15. La proyección horizontal de la intersección de dichas rectas determina el valor de CMC (-pCMC).

2.1.1.7.2. Error en la medición de la CMC

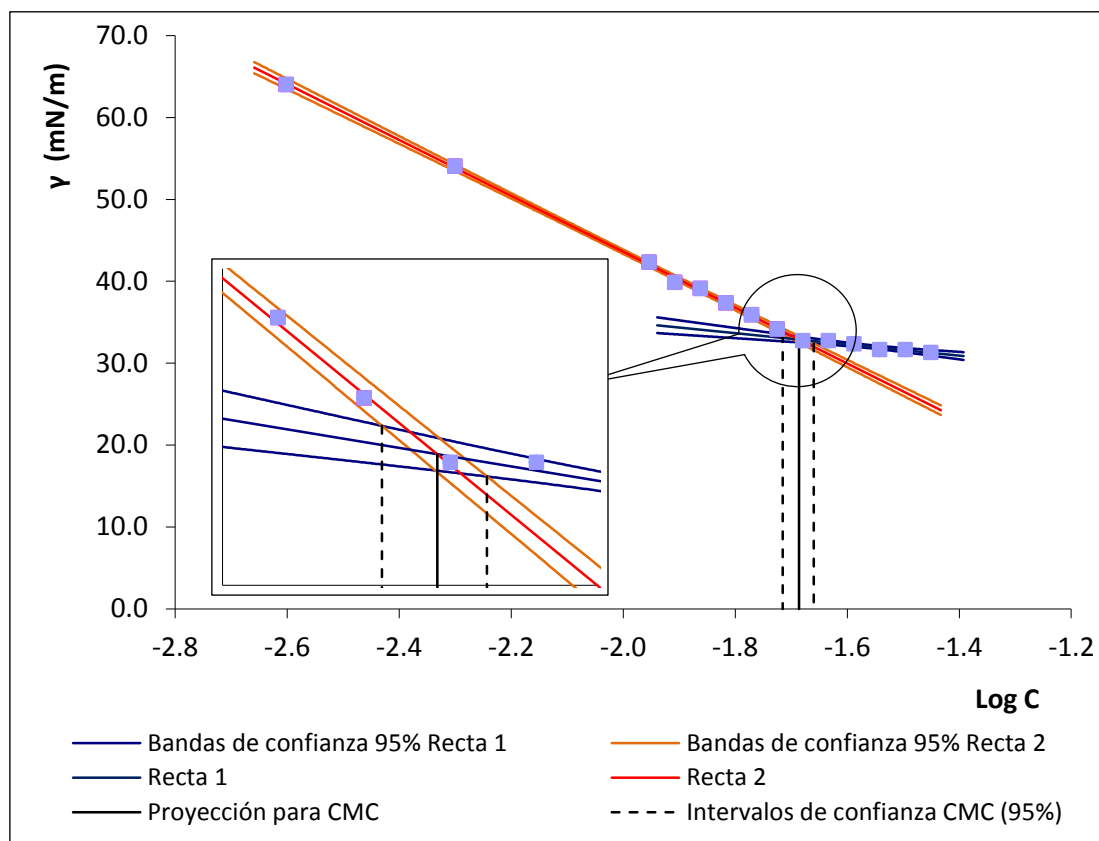


Figura 2-16. Cálculo de CMC y su incertidumbre estándar a un 95% de confianza.

La incertidumbre en la CMC se determina por la proyección horizontal de las intersecciones de las bandas de confianza calculadas para ambas rectas, el procedimiento se esquematiza en la Figura 2-16.

Las bandas de confianza para cada recta se calculan según [17]:

$$\Delta_{\pm}(\gamma) = \gamma \pm t_{(v,0,975)} S_{x/y} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{(\log C - \overline{\log C})^2}{\sum_i (\log C_i - \overline{\log C})^2}}$$

Ecuación 2-21. Cálculo de las bandas de confianza $\Delta(\gamma)$ en función del ajuste lineal.

Donde n es el número de replicas medidas, m es el número de puntos empleados para ajustar la recta, $S_{x/y}$ es el desvío estándar de los residuos de la regresión, $\log C_i$ son los valores de logaritmo de las concentraciones de las soluciones empleadas para la recta y $\overline{\log C}$

es su valor medio. $t_{(v,0.975)}$ es el percentil de la distribución de Student con $v = m + n$ grados de libertad y al 95% de confianza.

2.1.1.7.3. Validación del método de medición

log C [X]	Tensión Sup (mN/m) [Y]	log C [X]	Tensión Sup (mN/m) [Y]
-0,75	35,52	-2,10	38,35
-0,87	35,95	-2,15	39,66
-1,05	36,40	-2,20	41,63
-1,10	36,70	-2,27	43,39
-1,20	36,98	-2,40	47,59
-1,35	37,46	-2,57	52,49
-1,45	37,62	-3,05	66,55
-1,57	37,91	-3,10	66,98
-1,75	37,79		
-1,79	37,59		
-1,87	37,74		
-1,97	37,72		

Tabla 2-3. Valores obtenidos para el cálculo de la CMC del SDS, es cada columna los puntos utilizados para cada recta.

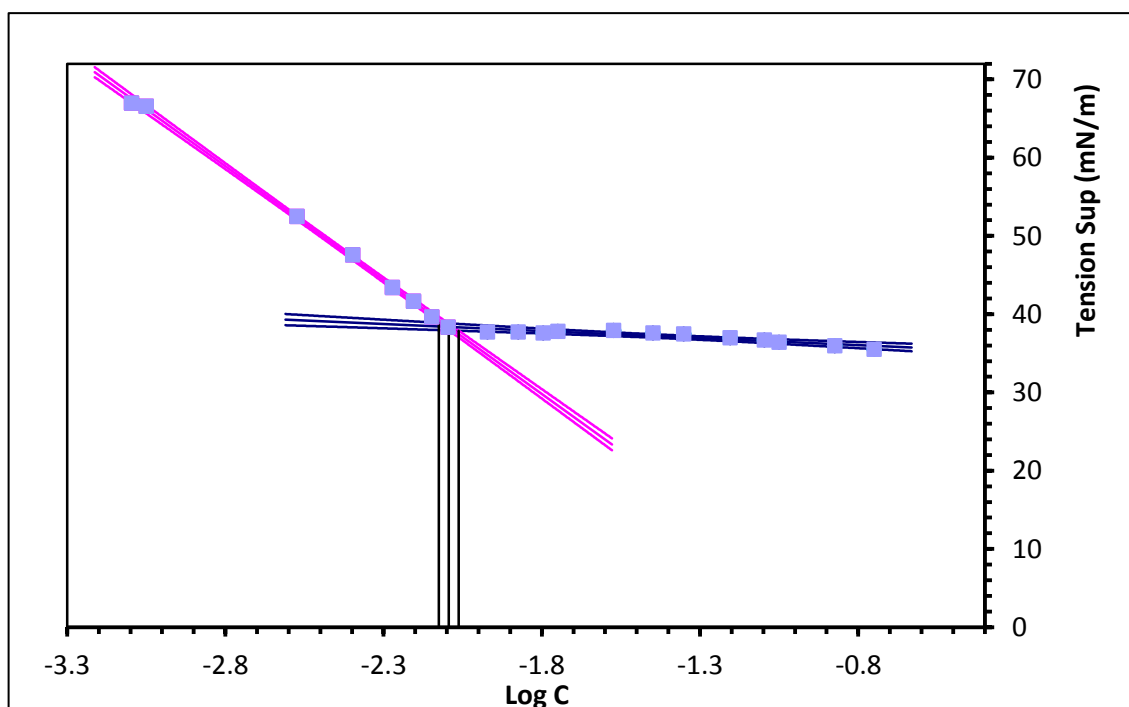


Figura 2-17. Representación gráfica del cálculo de CMC para el SDS.

Con el objetivo de validar la totalidad del procedimiento de medición de la CMC, se determinó este valor para el dodecil sulfato de sodio (SDS). Para ello, se prepararon diluciones

de SDS en un rango de $2 \cdot 10^{-1}$ y 10^{-4} M en agua desionizada (Resistividad $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). En la Tabla 2-3 y en la Figura 2-17 se muestran los resultados de esta validación.

Este procedimiento arroja un valor de CMC para el SDS de $(8,1 \pm 0,6) \text{ mM}$ contra un valor bibliográfico [18] de $8,2 \text{ mM}$.

2.2. Síntesis de los tensioactivos derivados de alquil glucósidos

2.2.1. Introducción

Los glucósidos de alquilo son tensioactivos monosacáridos. En el presente trabajo, utilizamos más precisamente D-glucopiranosas-O-alkiladas, y son estudiados tanto los anómeros α como los β . Usualmente, la CMC de los anómeros α es menor que la de los β .

Para obtener buenas propiedades interfaciales, la cadena alquílica introducida debe poseer al menos 6 átomos de carbono. A medida que se aumenta el largo de la cadena, la CMC disminuye.

2.2.2. Glicosidación

El acoplamiento de una cadena alquílica en posición anomérica de la glucosa, dará características anfífilas y consecuentemente propiedades tensioactivas a la molécula.

2.2.2.1. Elección del método de glicosidación

Para la síntesis de los alquil glucósidos, es deseable un método que permita obtener estos productos en forma rápida y sencilla, permitiendo además el estudio por separado de los anómeros α y β . Es conveniente un método que permita obtener ambos anómeros los cuales son posteriormente aislados. Dado que los alquil glucósidos (AG) serán el producto de partida para posteriores modificaciones, se deben obtener cantidades importantes.

El método de glicosidación de Fisher es el más utilizado en la industria, por es simple y se desarrolla en una única etapa. Sin embargo, la reacción es lenta y conduce a una mezcla pobre en el anómero β .

Otros métodos requieren del uso de un intermediario activado, que complica y prolonga la síntesis. El método de Koenigs-Knorr basado en la utilización de derivados bromados conduce únicamente a los anómeros β , y es difícil de implementar en la práctica debido a la baja estabilidad de los intermediarios. El método desarrollado por Schmidt, permite obtener productos anómericamente puros mediante la utilización de tricloroacetamidas.

La metodología de Helferich a partir de un derivado acetilado es corta y rápida. Es por lo tanto el método escogido. Como producto se obtienen la mezcla de los anómeros acetilados, los cuales son separables. El trabajo de Limousin [19] informa que esta síntesis asistida por microondas permite obtener rápidamente los productos deseados.

2.2.2.2. Glicosidación asistida por microondas

2.2.2.2.1. Acetilación de la glucosa

Previamente a glicosidación se deben proteger los grupos funcionales alcohol mediante la formación de ésteres correspondientes. Esta reacción por un lado permite formar los AG, y por el otro permite la separación de los anómeros por cromatografía sobre sílica. La acetilación

se produce en presencia de anhídrido acético y acetato de sodio a 100 °C durante 2 horas, Figura 2-18. La glucosa peracetilada **1** es obtenida con un rendimiento de 85% y con relación anomérica α/β de 3/7.

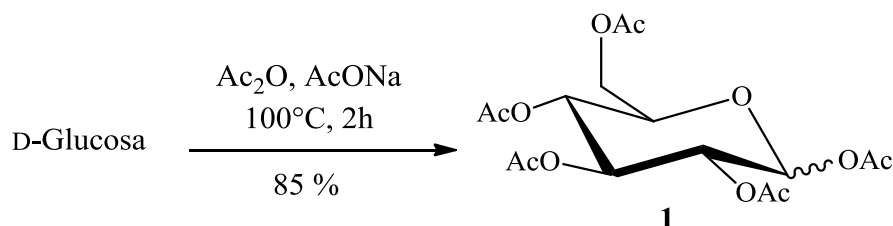


Figura 2-18. Acetilación de la glucosa

2.2.2.2.2. Octil glicósido

Estamos interesados en la síntesis de octil glucósidos **2a** y **2b**, Figura 2-19, ya que la adición de una cadena alquílica de ocho átomos de carbono, permite una buena solubilidad en agua del tensioactivo generado.

Reacción a 115 °C:

Se utilizaron las condiciones de reacción asistida por microondas informadas por Limousin [19]. Atmosfera inerte, temperatura fija a 115 °C y potencia máxima 60W la cual es administrada por el instrumento de forma de mantener la temperatura constante. La glucosa peracetilada **1** se introduce en la celda de reacción con 2 equivalentes de octanol y 1 equivalente de ZnCl_2 (ácido de Lewis). La reacción se sigue por TLC.

La reacción se llevó a cabo a diferentes tiempos con el objetivo de evaluar el rendimiento y la relación de anómeros. En la Tabla 2-4, se resumen los rendimientos obtenidos luego de la purificación por cromatografía flash en silica gel.

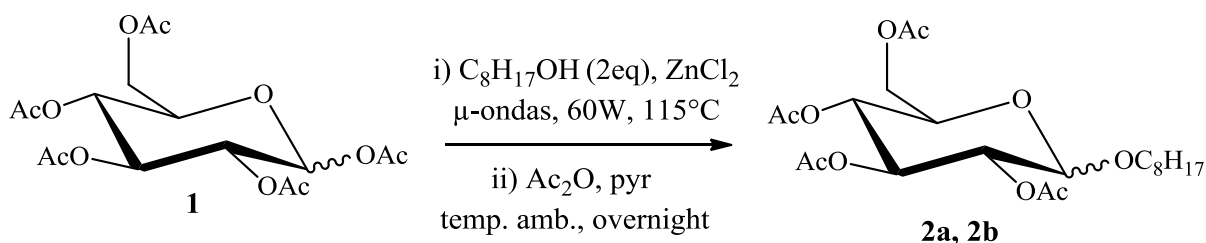


Figura 2-19. Síntesis de octil glucosidos.

Tiempo (min)	Rendimiento	α/β
0,5	42 %	32/68
1	72 %	56/44
2	72 %	63/37
3	73 %	76/24
5	61 %	82/18
7	35 %	88/12

Tabla 2-4. Rendimiento y proporción de anómeros obtenidos con octanol.

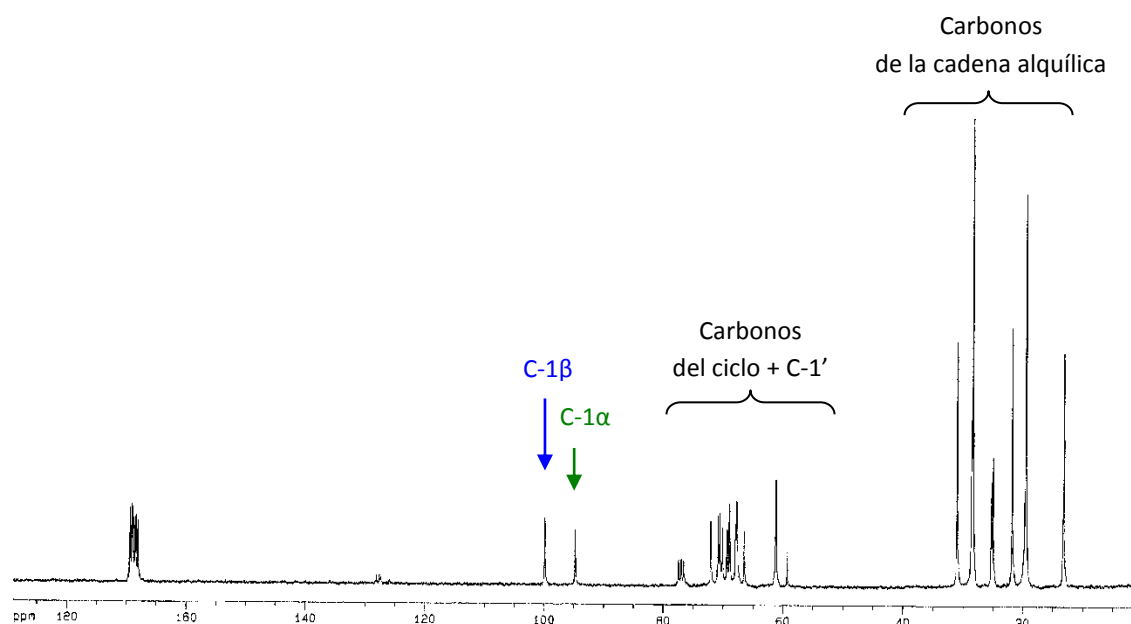


Figura 2-20. Espectro RMN de ^{13}C de una mezcla de anómeros 2a y 2b. (C-1' representa el carbono 1 de la cadena alquílica).

La relación de anómeros se determinó por RMN. En el caso del ^1H -RMN, la superposición de las señales hace difícil determinar esta relación, mientras que en el caso de ^{13}C -RMN, la comparación de las señales de C-1 de ambos anómeros se resuelve bien, tanto entre sí mismas como con el resto de las señales. Siendo átomos de la misma naturaleza, se consideró que los tiempos de relajación son idénticos. Las señales correspondientes a los carbonos anoméricos, son los más desprotegidos y por ende aparecen a desplazamientos mayores, Figura 2-20. El anómero α aparece a un desplazamiento químico comprendido entre 95 y 96 ppm, mientras que el anómero β lo hace entre 100 y 101 ppm.

Los compuestos deseados son obtenidos con buen rendimiento (72 % después de solo un minuto). Después de unos pocos minutos de irradiación, se produce una caída en el rendimiento debido a la degradación de los productos sintetizados. El anómero β prevalece hasta los 30 segundos de irradiación, y posteriormente el anómero α aumenta en función del tiempo. Existe una inicial formación del anómero β (cinético) que se convierte gradualmente durante la reacción en el anómero α que es el más estable termodinámicamente. Los anómeros puros no fueron jamás obtenidos.

Reacción a otras temperaturas:

Después de 5 minutos de irradiación a 60 °C manteniendo las mismas condiciones (60W, atmósfera inerte, 2 eq. de alcohol y 1 eq. ZnCl_2), sólo trazas del octil glucósido fueron observadas por TLC. Después de 15 minutos a temperatura ambiente (25 °C), no se aprecia la formación de AG.

Reacción sobre la glucosa libre:

Si bien existen datos en la literatura [20] sobre reacciones de glicosilación sobre el azúcar sin proteger asistidas por microondas y en presencia de un ácido fuerte en medio homogéneo. En nuestro caso no fue posible obtener el octil glucósido en presencia de ZnCl_2 y 2 equivalentes de ácido. Adicionalmente se observó degradación de la glucosa.

Otros alcoholes grasos:

Con las condiciones encontradas para el octanol, se sintetizaron alquil glucósidos del hexanol, decanol, dodecanol y hexadecanol, Figura 2-21.

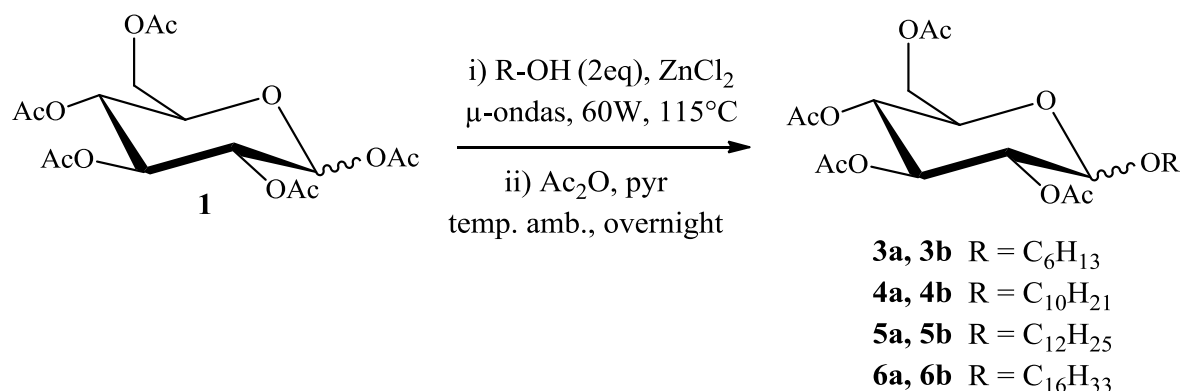


Figura 2-21. Síntesis de AG de alcoholes grasos.

La Tabla 2-5 resume los resultados obtenidos. Como previamente con el octanol, los AG son obtenidos rápidamente y con muy buenos rendimientos (hasta un 80% decanol después de 2 minutos).

En el caso del hexanol, después de 4 minutos y hexadecanol después, de 11 minutos, se observa una caída repentina en el rendimiento. Como en el caso previo, se debe a la degradación de los compuestos después de varios minutos de la irradiación.

En el caso del octanol, la proporción del anómero α aumenta con el tiempo de irradiación. Pero en ningún caso se alcanza un 100 % de conversión para el anómero α. Un equilibrio limita de la proporción anómero α, a aproximadamente el 80 %. A partir de este valor, se produce el comienzo de la degradación de los compuestos y, por consiguiente disminución de los rendimientos.

En el caso de hexanol, a diferencia de los otros alcoholes, el anómero α siempre se obtiene predominantemente, incluso a bajo tiempo de irradiación.

Alcohol	Tiempo (min)	Rendimiento	α/β
Hexanol	0,5	67 %	65/35
	1	74 %	71/29
	2	69 %	79/21
	3	68 %	81/19
	4	57 %	82/18
Decanol	1	75 %	45/55
	2	80 %	67/33
	5	73 %	70/30
	7	53 %	85/15
Dodecanol	3	61 %	29/71
	4	61 %	31/69
	5	63 %	39/61
	7	77 %	60/40

Alcohol	Tiempo (min)	Rendimiento	α/β
	9	76 %	80/20
Hexadecanol	5	71 %	17/83
	7	79 %	19/81
	9	67 %	35/65
	10	75 %	74/26
	11	47 %	79/21

Tabla 2-5. Rendimientos y proporciones anoméricas obtenidas con diferentes alcoholes grasos.

En el caso de octanol y decanol, se obtiene una ligera mayoría del compuesto β a tiempos bajos (30 segundos y 1 minuto respectivamente). Finalmente, con dodecanol y hexadecanol, no se verifica esto, sino que se observan dos mesetas: en primer lugar una gran mayoría de los compuestos con configuración β , y a continuación, una rápida conversión al anómero α .

El tiempo de reacción aumenta conforme aumenta el largo de la cadena alquílica. Esto se debe a que los alcoholes de cadena más larga (dodecanol y hexadecanol) son sólidos y deben primero fundir antes de reaccionar. Adicionalmente son menos polares, y por tanto, menos sensibles a la radiación de microondas.

Alcohol alílico:

Es interesante conocer si la reacción puede llevarse a cabo con alcohol alílico, ya que el glicósido de alilo obtenido podría ser utilizado como un nuevo sintón para obtención de nuevas estructuras con propiedades tensioactivas. La alilación de la glucosa peracetilada **1** se ensayó bajo las mismas condiciones probadas para el octanol, Figura 2-22, con la única diferencia de que el número de equivalentes de alcohol se elevó a 5. En este caso además fue necesario la utilización del refrigerante, ya que el alcohol alílico ebulle a 96 °C.

Luego de 3 minutos, una mezcla de anómeros en proporción α/β 75/25 es obtenida con un rendimiento del 60%.

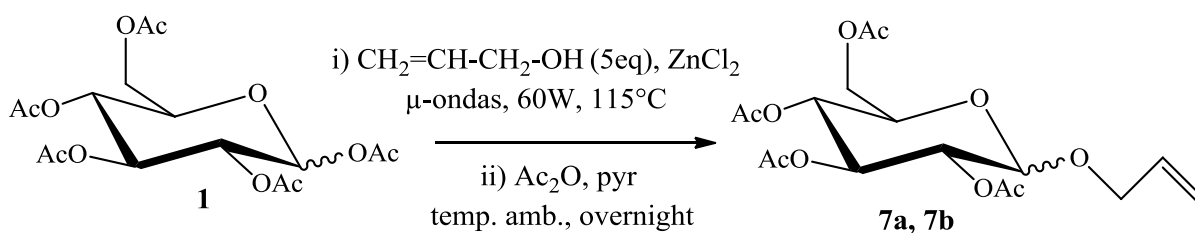


Figura 2-22. Alilación asistida por microondas.

2.2.2.3. *Glicosilación por calentamiento convencional*

A través de la síntesis asistida por microondas, se obtiene en todos los casos el anómero α en mayor proporción. Con el objetivo de obtener una mayor cantidad del anómero β , sobre todo con hexanol y/o octanol, se ensayan otras vías sintéticas. En este caso, se realizó un ensayo utilizando un sistema de calentamiento convencional mediante un baño de aceite buscando aumentar la proporción del anómero β .

La Tabla 2-6 resume los resultados obtenidos por calentamiento tradicional y se los compara con los obtenidos en la reacción asistida con irradiación de microondas. En ambos

casos, las mismas condiciones fueron empleadas, esto es 2 equivalentes de alcohol, 1 equivalente de ZnCl_2 y una temperatura de 115°C .

El calentamiento clásico necesita más tiempo para formar los glucósidos. Esto se debe a que a diferencia del calentamiento por microondas, el calentamiento por convección no excita directamente las moléculas.

Otras posibles causas del menor desempeño del calentamiento por convección, es que por un lado, la elevación de la temperatura es más gradual. Por otro, la temperatura dentro de la celda de reacción no es constante, existiendo un gradiente de temperatura hacia las cercanías de las paredes.

Alcohol	Tiempo (min)	Calentamiento por microondas		Calentamiento tradicional	
		Rendimiento	α/β	Rendimiento	α/β
Hexanol	0,5	67 %	65/35	Sin reacción	
	1	74 %	71/29		
	2	69 %	79/21		
	3	68 %	81/19		
	4	57 %	82/18	16 %	20/80
	5	No realizado		27%	25/75
	10			46%	63/37
Decanol	1	75 %	45/55	Sin reacción	
	2	80 %	67/33		
	5	73 %	70/30	25 %	26/74
	7	53 %	85/15	46 %	32/68
	10	No realizado		55 %	70/30
Dodecanol	3	61 %	29/71	Sin reacción	
	4	61 %	31/69		
	5	63 %	39/61		
	7	77 %	60/40	54 %	26/74
	9	76 %	80/20	67 %	35/65
	15	No realizado		43 %	74/26
Hexadecanol	5	71 %	17/83	Sin reacción	
	7	79 %	19/81		
	9	67 %	35/65		
	10	75 %	74/26		
	11	47 %	79/21	7,5 %	17/83
	15	No realizado		41 %	63/37
	20			66 %	66/34

Tabla 2-6. Calentamiento tradicional vs. Calentamiento por microondas.

2.2.3. Funcionalización de la posición 6

Con el objetivo de introducir la función quelante, es necesario convertir el alcohol primario. Su oxidación a ácido carboxílico permitirá la adición de una función quelante mediante una reacción de acoplamiento. La sustitución del alcohol primario por otra función más nucleófila (amina, tiol) puede mejorar la formación de complejos con cationes metálicos.

Debido a la baja solubilidad de los tensioactivos de cadena alquílica larga, se estudiaron solamente los glucósidos de hexilo y octilo.

2.2.3.1. Purificación y desprotección

Luego de la separación de anómeros por cromatografía flash, los productos son desacetilados utilizando las condiciones de Zemplén [21], Figura 2-23. La desprotección es cuantitativa.

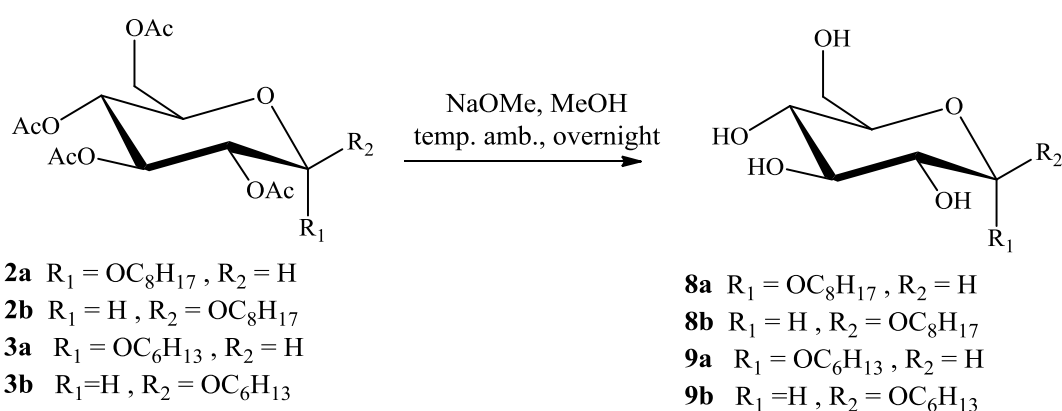


Figura 2-23. Desacetilación.

2.2.3.2. Oxidación directa

La conversión del alcohol primario en ácido carboxílico puede llevarse a cabo sin protección de los alcoholes secundarios, empleando las condiciones de Boelrijk [22, 23]. Utilizando el complejo a base de rutenio mostrado en la Figura 2-24, y NaBrO_3 (4 eq.) puede convertirse el glucósido de octilo **8a** en el ácido octil glucurónico **10a**. La acción oxidante depende del pH, obteniéndose los mejores resultados a pH neutro. Con una pequeña cantidad de catalizador (0,001 eq.) la reacción es rápida. Sin embargo una cantidad importante de glucósido es hidrolizada.

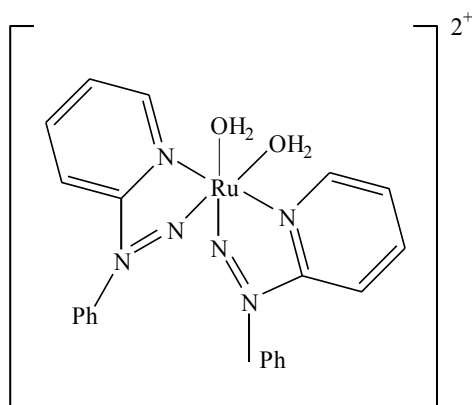


Figura 2-24. Complejo de polipiridil rutenio.

Otros dos métodos de oxidación son frecuentemente empleados para oxidar alcoholes primarios: la oxidación con TEMPO y la oxidación por oxígeno catalizada por platino.

2.2.3.3. Oxidación con TEMPO

Mecanismo y métodos:

El reactivo TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) en azul en la Figura 2-25, es un radical nitroxilo muy estable utilizado para la oxidación selectiva de alcoholes primarios a ácidos carboxílicos, sobre todo en la química de hidratos de carbono [24]. Su forma oxidada, en rojo en la misma figura, es un ión nitrosonio que permite en una primera etapa la oxidación del alcohol primario a aldehído [25, 26]. La forma reducida de TEMPO (en rosa) es una hidroxilamina que luego regenera el TEMPO. La forma hidratada del aldehído se somete luego a una oxidación adicional con TEMPO para formar el ácido carboxílico.

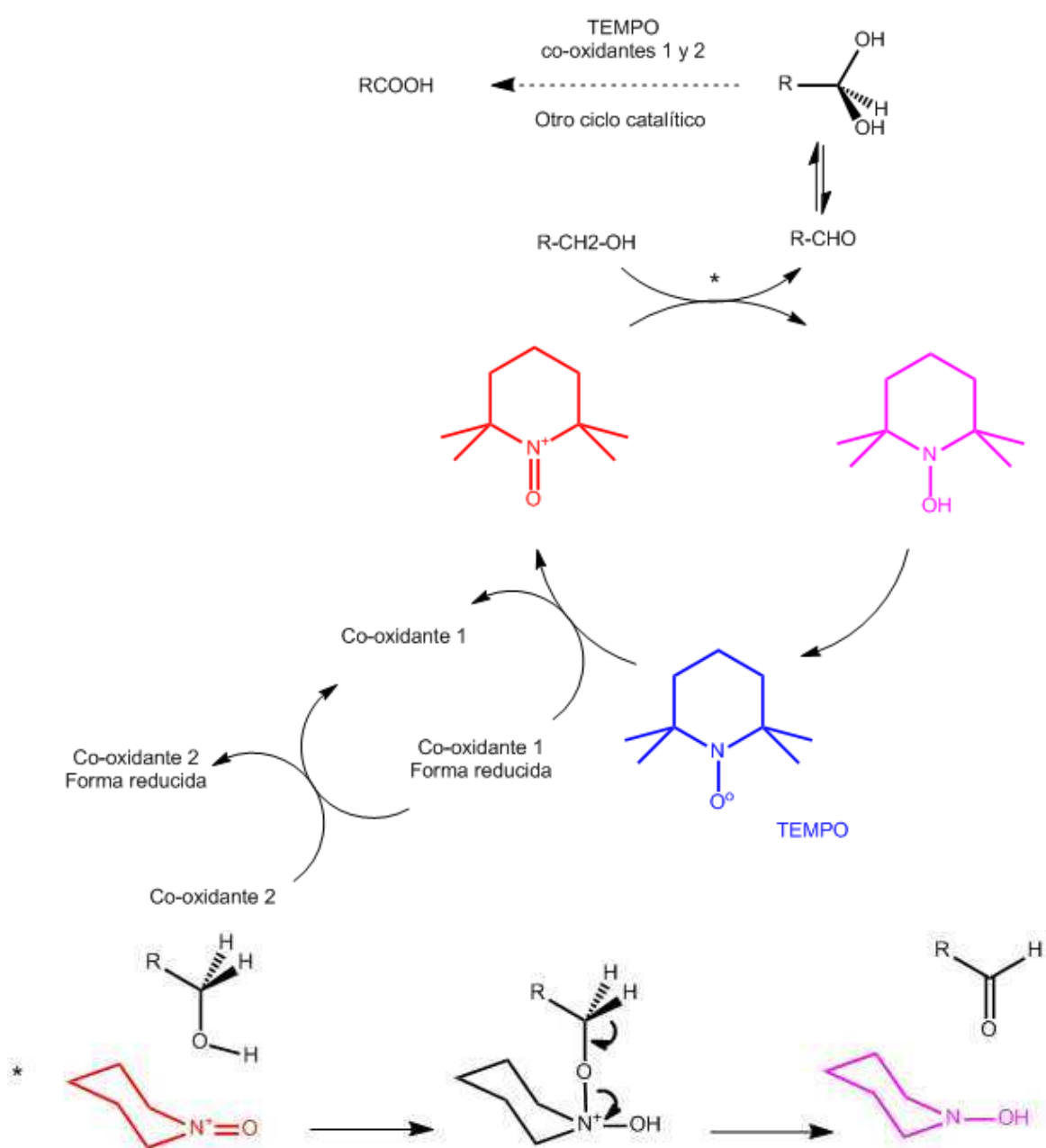


Figura 2-25. Mecanismo catalítico del TEMPO.

El TEMPO se utiliza en cantidades catalíticas, y es además necesario utilizar un par de agentes co-oxidantes. Usualmente se emplean NaClO y NaBr, sin embargo otros autores [27] utilizan 2 equivalentes de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ y 0.2 eq. De KBr como co-oxidantes. El hipoclorito de calcio tiene la ventaja de que permite obtener uronatos con buenos rendimientos. Barbier [28], logra formar el ácido decil glucurónico con NaClO y NaClO_2 como co-oxidantes, previniendo así la formación de espuma causada por el KBr y mejorando los rendimientos.

Un preciso control del pH es necesario para que la reacción se desarrolle adecuadamente. Los valores de pH utilizados son muy dependientes de las condiciones de reacción y de los sustratos a oxidar. En la bibliografía se informan valores de pH comprendidos entre 6,7 (Barbier) y 11.

La temperatura de reacción es otro factor que debe regularse adecuadamente, la mayoría de los autores utiliza una temperatura próxima a la ambiente o una temperatura baja (generalmente menor a 10°C) para evitar degradaciones.

Oxidación de GA con TEMPO:

Para la obtención del ácido alquil glucurónico a partir del glucósido de alquilo, se utilizó el método descrito por Barbier, utilizando como co-oxidantes NaClO (0,02 eq.) y NaClO_2 (2 eq.). Este procedimiento, es bien conocido por investigadores del grupo y ha demostrado ser particularmente eficaz para la oxidación de glucósidos de alquilo.

El ácido octil glucurónico **10a** se obtiene con un rendimiento de 89%, Figura 2-26. El tiempo de reacción, no obstante es bastante prolongado, ya que toma varios días la conversión del octil glucósido **8a**.

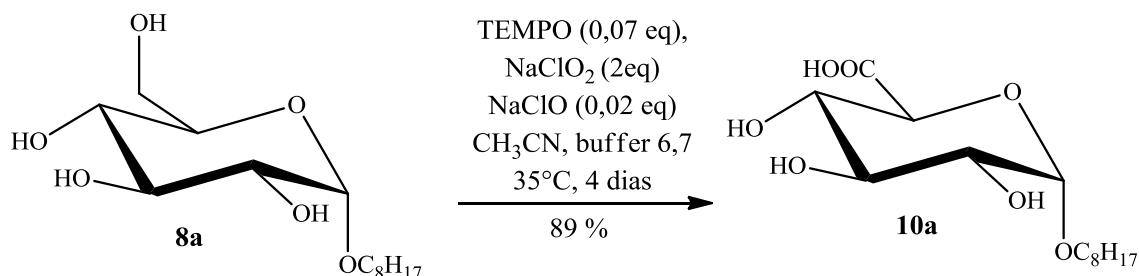


Figura 2-26. Oxidación del octil α -D-glucósido por TEMPO.

La adición del co-oxidante es delicada. Debe realizarse unos segundos luego de haberse mezclado los otros reactivos, de otra manera la reacción no tiene lugar.

Para la reacción son necesarias varias sales, las cuales no son eliminadas por una extracción líquido-líquido como es habitual, ya que los productos obtenidos son solubles en agua. Si bien es posible purificar los productos por cromatografía, requiere bastante tiempo, el que se adicionaría al largo tiempo que ya requiere la síntesis. El procedimiento empleado para eliminar las sales es su precipitación repetida con metanol, proceso que deja trazas de las mismas. Por todas estas razones la oxidación selectiva con TEMPO no se aplica en la industria.

2.2.3.4. Oxidación catalizada por platino

Generalidades:

En ausencia de un grupo protector en posición anomérica, la posición C-1 es oxidada preferencialmente para formar el ácido glucónico [24] (Figura 2-27).

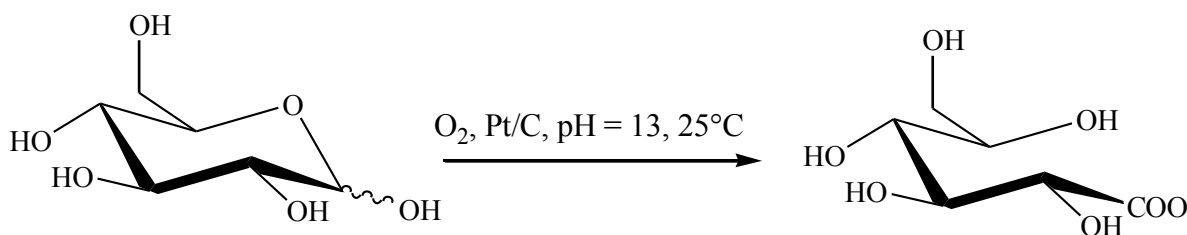


Figura 2-27. Oxidación de la glucosa a gluconato catalizada por Pt.

En los glucósidos, el carbono anomérico se encuentra protegido por la unión *O*-glicosídica y de esta forma el alcohol primario, mucho más reactivo que los secundarios, es el que es oxidado.

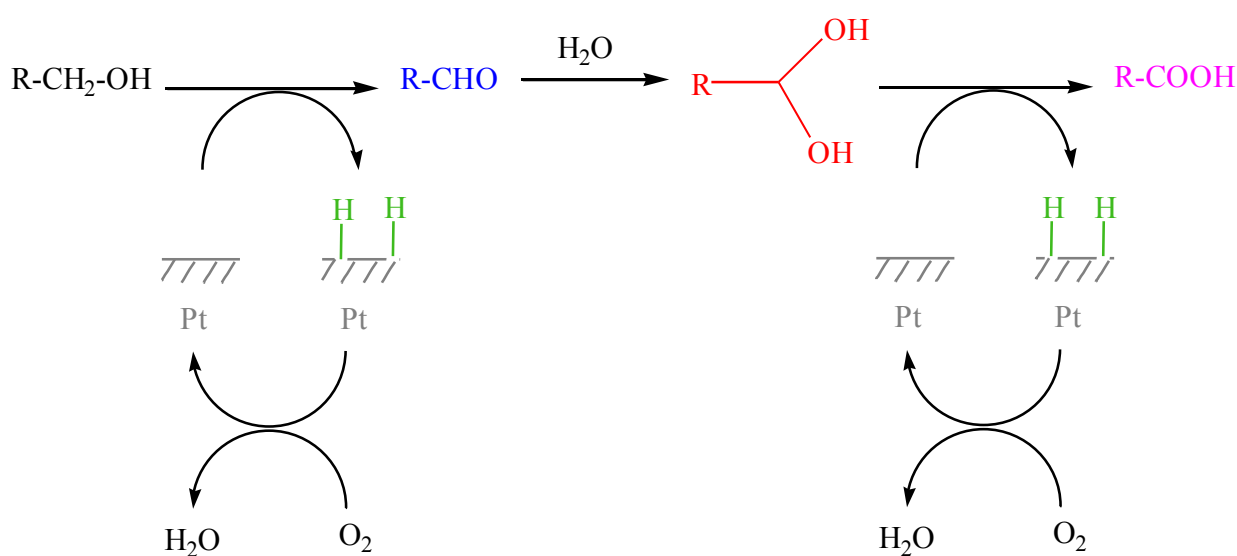


Figura 2-28. Mecanismo de la oxidación catalizada por Pt.

La reacción transcurre mediante una deshidrogenación [29] (Figura 2-28). En una primera etapa el alcohol primario es complejado por el platino. Una **transferencia de hidrógeno** desde el alcohol al catalizador forma el **aldehído**, que es inmediatamente **hidratado**. Una segunda **transferencia de hidrógeno** forma el **ácido carboxílico**.

Como en el caso de la oxidación con TEMPO, es importante el control del pH, en este caso un pH ácido provoca que la oxidación sea muy lenta [30]. El pH generalmente es regulado entre 8 y 10, mediante la utilización de una solución de NaHCO_3 o de una solución reguladora [31].

A diferencia de TEMPO, la reacción se realiza bajo calentamiento, con temperaturas comprendidas entre 50 °C y 100°C. El medio de reacción debe ser lo suficientemente diluido a fin de obtener una cinética de reacción satisfactoria [32].

Es habitual utilizar óxido de platino PtO_2 , llamado catalizador de Adams [33], para llevar a cabo la oxidación.

Ensayos de oxidación catalizada con platino:

El procedimiento utilizado es el descrito por Ripke [30], debido a que permite oxigenar en condiciones suaves los glucósidos de alquilo grasos con muy buenos rendimientos. El alargamiento de cadena alquílica en posición anomérica disminuye apreciablemente la cinética de oxidación, la tasa de conversión del glucósido y los rendimientos.

Este método utiliza preferentemente 0,1 equivalentes de platino sobre carbón activado en relación 5 % para oxidar una solución de glicósido de alquilo 0,1M en agua. El flujo de oxígeno debe ser regulado a 25 L.h⁻¹ y la temperatura a 50 °C. El pH debe ser mantenido en un valor de 9,0 a lo largo de la reacción utilizando una solución de NaOH 1M.

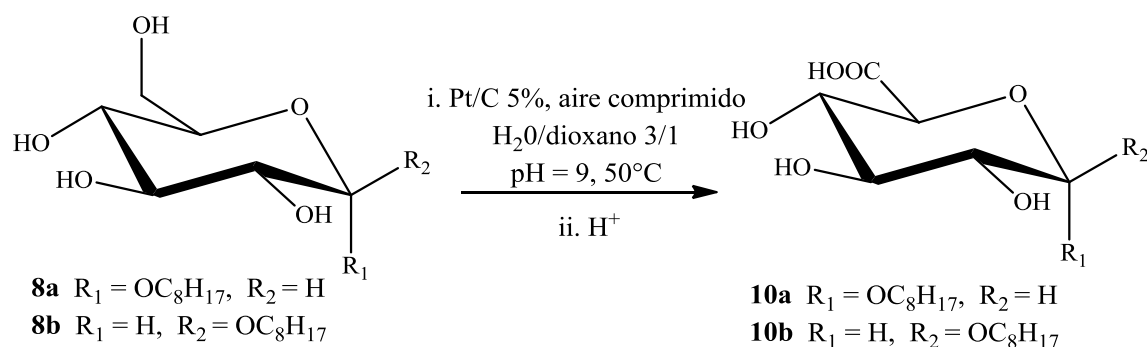


Figura 2-29. Oxidación catalítica del alquil glicósido.

En nuestro ensayo, la utilización de un potenciómetro permite mantener el pH en 9. Previo al comienzo de la reacción es necesario regular el pH con algunas gotas de NaOH, ya que el pH inicial de la mezcla es un poco ácido (en el orden de 3 - 4). La introducción del oxígeno en el medio de reacción se efectúa mediante una bomba compresora. Sin embargo el burbujeo provoca la formación de una espuma que dificulta la reacción. La adición de dioxano, miscible con el agua y no oxidable en estas condiciones, fue necesaria para evitar la formación de espuma. Una vez terminada la reacción, la mezcla es filtrada y tratada con una resina intercambiadora de iones. Los resultados son presentados en la Tabla 2-7.

Finalmente, se realizó un ensayo con catalizador reciclado.

Compuesto	Catalizador	Tiempo de reacción	Rendimiento
8a	Fresco	24 h	36 %
8b	Fresco	60 h	36 %
8a	Reciclado	48h	19 %

Tabla 2-7. Rendimiento de la oxidación catalizada por platino.

Los rendimientos obtenidos son más bajos que los informados, empleando aun tiempos de reacción bastante importantes.

La diferencia de performance obtenida podría deberse a varios factores:

La adición de dioxano, realizada para limitar la formación de espuma, podría estar actuando sobre la cinética de reacción.

El aire comprimido introducido mediante una bomba, contiene solamente un 20 % de oxígeno, el flujo de oxidante así obtenido podría no ser suficiente para lograr la oxidación del glucósido de alquilo

Podría haber ocurrido así mismo, que las condiciones de reacción no fueran las óptimas. Debido a la necesidad de colocar en el medio de reacción, el electrodo de pH, los módulos de introducción de NaOH y aire, se debió recurrir a un diseño experimental con un elevado volumen de reacción y llevado a cabo en recipientes abiertos.

Si bien el catalizador es reciclable por lavados, los rendimientos obtenidos con catalizador reciclado se mostraron inferiores. Esto plantearía la necesidad de utilizar catalizador fresco, lo que provocaría un costo muy elevado para esta reacción.

Por último si bien la reacción tiene un rendimiento bajo, el alquil glucósido que no reaccionó puede ser recuperado por cromatografía flash y por lo tanto puede ser reutilizado.

En todos los métodos de oxidación de alquil glucósidos no protegidos ensayados se obtuvieron ciertas dificultades. En el caso de TEMPO, los rendimientos son excelentes, pero el tiempo de reacción es largo y la purificación dificultosa. En lo referente a la oxidación catalizada por Pt/C, sería necesario una instrumentación mejor adaptada a fin de obtener rendimientos interesantes. Debido a estas razones, es preferible realizar una protección previamente a la oxidación de los alquil glucósidos.

2.2.3.5. *Oxidación a ácido carboxílico de alquil glucósidos protegidos*

Existen numerosos métodos de oxidación de alcoholes, sin embargo la mayoría de ellos no son específicos para alcoholes primarios ya que los secundarios son oxidados también. Por ejemplo el dicromato de potasio [34] o trióxido de cromo [35]. La utilización de Pd como catalizador tampoco es específica, independientemente del oxidante utilizado (oxígeno, peróxido) [36]. Esta falta de selectividad puede ser resuelta protegiendo los alcoholes secundarios.

2.2.3.5.1. *Tritilación del alcohol primario*

La protección de un alcohol primario con un grupo tritilo es relativamente sencilla, el grupo es muy voluminoso y consecuentemente no reacciona con los alcoholes secundarios. Estos últimos son posteriormente protegidos con grupos acetilos, los cuales no son removidos en las condiciones de desprotección del tritilo, permitiendo una desprotección selectiva del alcohol primario. La reacción de tritilación es realizada a 80°C durante 2 horas con cloruro de tritilo y piridina. Luego de enfriar, se añade el anhídrido acético a temperatura ambiente durante toda la noche. Los glucósidos tritilados (**11** y **12**) son obtenidos con un rendimiento comprendido entre 69% y 89% (Figura 2-30).

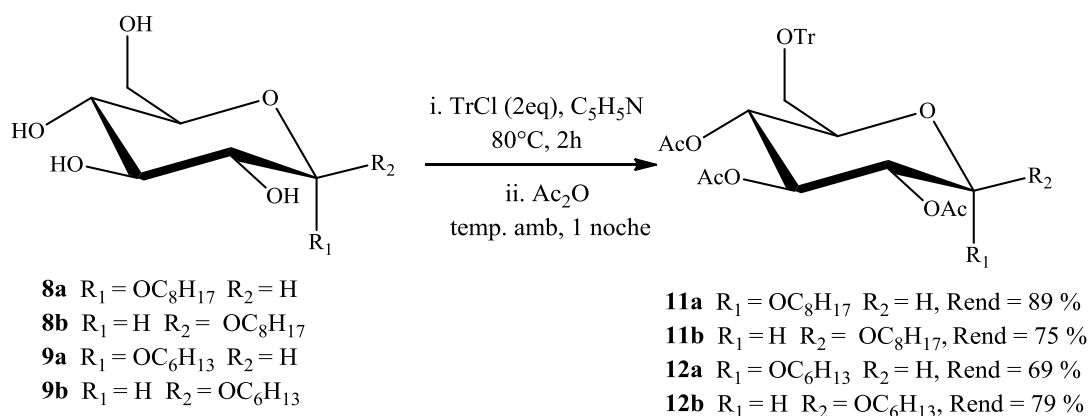
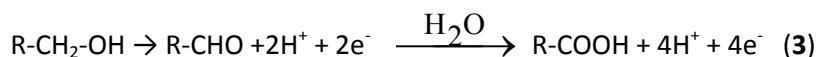


Figura 2-30. Protección de alcoholes primarios y secundarios.

Oxidación a ácido carboxílico

El grupo tritilo es lábil en medio ácido, mientras grupos acetatos son desprotegidos fundamentalmente en medio básico. De esa forma es conveniente una operatoria en medio ácido donde pueda desprotegerse *in situ* el alcohol primario en el mismo paso de la oxidación.

La presencia de agua es imperativa para la formación del ácido carboxílico. Las hemireacciones descriptas en la Ecuación 2-22 gobiernan la oxidación de un alcohol primario. En ausencia de agua, la formación de un aldehído es preponderante (**1**), aun si la atmosfera no es inerte no se produce significativamente la oxidación a ácido carboxílico. En presencia de agua, los alcoholes primarios se transforman en ácido (**2**), o en aldehídos y posteriormente en ácidos (**3**).



Ecuación 2-22. Hemirreacciones de oxidación de un alcohol primario a un ácido carboxílico.

Para la oxidación de alcoholes es habitual utilizar metales de transición en medio ácido. La utilización de una cantidad catalítica de RuCl_3 (0,01 eq.) en presencia de NaIO_4 (4 eq.) permite la oxidación rápida de alcoholes [37]. Ji [38] y colaboradores, utilizan un catalizador basado en varios metales: Ru, Co y Ce. En presencia de oxígeno, el catalizador $\text{Ru-Co(OH)}_2\text{-CeO}_2$ se muestra particularmente eficiente para la oxidación de octanol a octanoico. Sin embargo los tiempos de reacción son importantes (varias horas). Wang [39] utiliza el complejo de Keggin: $\text{Na}_6[\text{SiW}_{11}\text{ZnH}_2\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. En presencia de peróxido de hidrógeno 30 %, este complejo permite convertir rápidamente los alcoholes primarios en ácidos carboxílicos. No obstante, el producto contaminado contiene restos de aldehído y el mecanismo de acción como la estructura del complejo no son aun conocidas.

Según las condiciones de reacción, el trióxido de cromo permite obtener resultados muy diferentes. En ausencia de agua, conduce principalmente a la formación de aldehído [40]. Este procedimiento requiere entre 1 y 1,5 equivalentes de Cr^{6+} , dura varias horas y necesita un calentamiento. La utilización del reactivo de Jones [21] (solución de trióxido de cromo en ácido sulfúrico diluido) permite obtener rápidamente el ácido carboxílico. Como desventaja, es

necesaria una cantidad de trióxido de cromo elevada. Por ejemplo, para una solución de 100 mL, más de 26 g de CrO_3 son necesarias. Dado que el Cr^{6+} es elevadamente tóxico, sería conveniente la utilización de una cantidad catalítica. Para esto, es necesaria la utilización de otro oxidante en exceso, Figura 2-31.

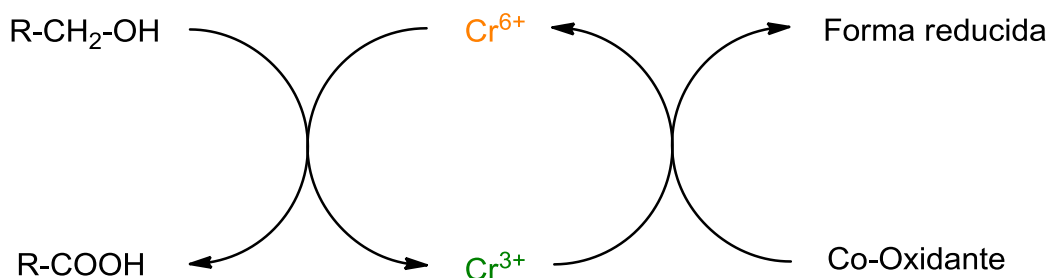


Figura 2-31. Ciclo catalítico de oxidación.

Con 0,05 equivalentes de CrO_3 en presencia de 4 equivalentes de *tert*-butilhidroperóxido 70 %, Boitsov [41] realiza la oxidación del alcohol bencílico con un rendimiento del 76 %. La reacción es lenta (más de 20 horas).

Zhao [42] utiliza 0,1 equivalentes de CrO_3 y ácido periódico H_5IO_6 (2,5 eq.) como co-oxidante en acetonitrilo acuoso. Este método presenta la ventaja de ser rápido (menos de una hora) y es por lo tanto el seleccionado para la oxidación de nuestros compuestos.

Oxidación catalizada por Cr^{6+}

En este caso, la solución oxidante conteniendo el trióxido de cromo y el ácido periódico, tiene un pH ácido, el cual permite la desprotección *in-situ* del grupo tritilo y la oxidación del alcohol.

Los rendimientos obtenidos para los octil glucósidos (**13a** y **13b**) son muy satisfactorios, particularmente para el anómero β (**13b**). Los rendimientos para los compuestos con cadenas carbonadas de 6 átomos (**14a** y **14b**) son inferiores, pero aceptables.

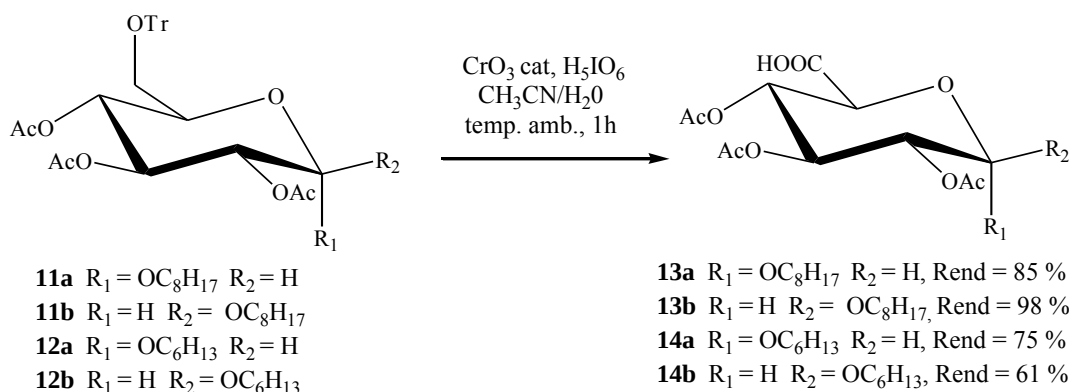


Figura 2-32. Oxidación catalizada por Cr^{6+} .

La oxidación en las mismas condiciones realizadas sobre **8a** (AG libre) fue probada. Una oxidación directa, evitaría recurrir a grupos protectores. Para que este procedimiento sea exitoso, la oxidación del alcohol de C6, debe más rápida que la oxidación de los carbonos secundarios y/o de la cupla oxidativa de dioles vecinos por el ácido periódico. Lamentablemente, bajo las condiciones experimentales no pudo obtenerse el ácido.

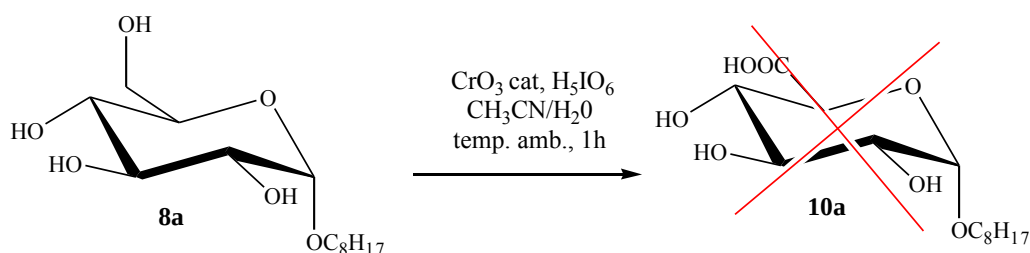


Figura 2-33. Fracaso de la oxidación directa del GA 8a.

Desprotección

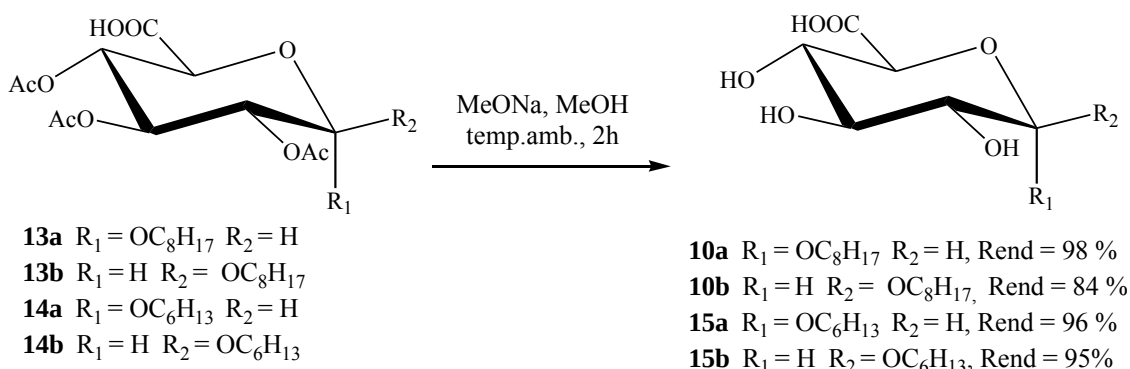


Figura 2-34. Desprotección de los alcoholes secundarios.

Los compuestos son desprotegidos utilizando las condiciones de Zemplén [21] (Figura 2-34). Los rendimientos son cuantitativos a excepción del compuesto **10b**.

2.2.3.6. Sustitución del alcohol primario por otro grupo nucleofílico

Una posibilidad interesante para mejorar las propiedades secuestrantes de metales pesados, sería funcionalizar la azúcar de forma de reemplazar el alcohol primario por un grupo funcional más nucleofílico.

En este sentido se realizaron esfuerzos a fin de intentar reemplazar dicho alcohol por una amina o un tiol.

2.2.3.6.1. Sustitución por una amina

Vía clásica:

La sustitución de un alcohol primario por una amina está ampliamente descrita en la bibliografía. El proceso se realiza generalmente en tres etapas [43, 44]: una tosilación seguida de una sustitución por una azida y finalmente una hidrogenación para obtener la amina deseada.

Tosilación

En el primer paso, el alcohol es activado por un grupo tosilo [44] o mesilo [45]. Las funciones tosيلات y mesilatos tienen la ventaja de ser buenos grupos salientes, permitiendo de esta forma la sustitución nucleofílica. El glucósido de octilo **8a** ha sido tosilado (Figura 2-35) por acción del *para*-toluensulfónico (1,2 eq.) en piridina. El grupo tosilo fue preferido frente al mesilo debido a que es voluminoso y reacciona principalmente con los alcoholes primarios,

evitando de esta manera la protección de los alcoholes secundarios. Un seguimiento por espectrometría de masas confirma que no se han formado derivados ditosilados. El rendimiento alcanzado es de un, 50 %, un tanto pobre. Sin embargo, el compuesto tosilado **16a** es fácilmente y rápidamente purificado por cromatografía flash sobre silicagel y el producto de partida **8a** que no ha reaccionado puede ser recuperado.

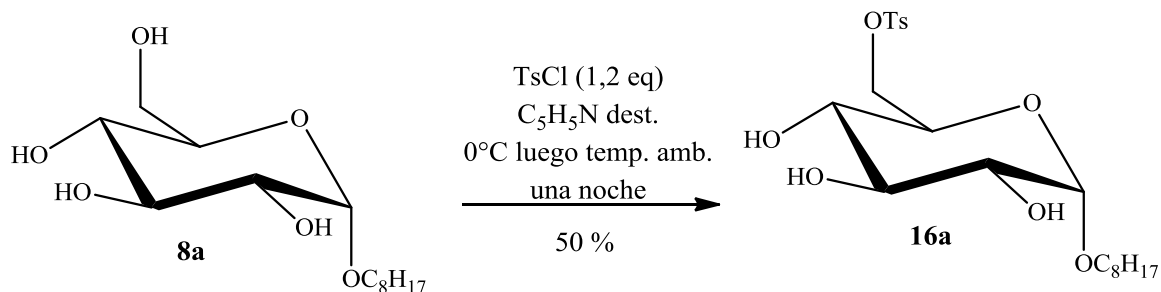


Figura 2-35. Tosilación.

Azidación

El grupo tosilo es seguidamente sustituido por un grupo azida. El reactivo de preferencia para este tipo de reacción es generalmente la azida de sodio¹. No obstante la azida de litio [46] o de tetrabutilamonio [45] son frecuentemente empleadas.

El derivado azidado **17a** es obtenido cuantitativamente a partir de **16a** (Figura 2-36). La purificación se realiza en dos etapas. Una filtración permite evacuar una parte del exceso de azida de sodio y la sal de tosionato formada. El filtrado es posteriormente evaporado y purificado por cromatografía en silicagel.

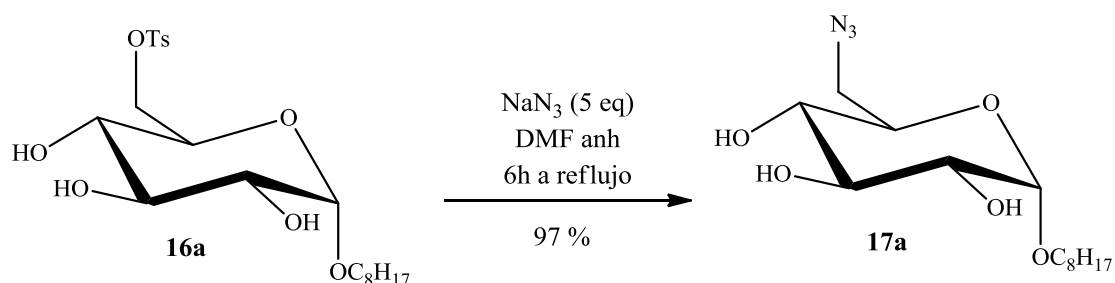


Figura 2-36. Azidation.

Reducción

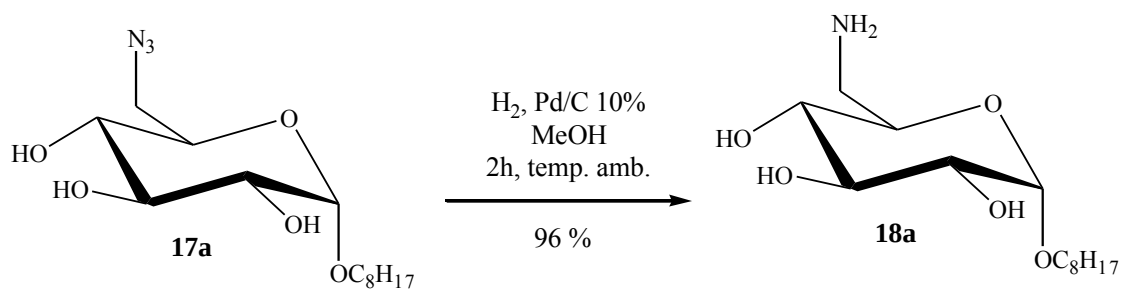


Figura 2-37. Formación de la 6-amino-6-desoxi- α -D-glucopiranosido de octilo.

Una hidrogenación catalítica con Pd/C permite obtener la amina deseada (Figura 2-37). Esta reacción no necesita purificación.

El compuesto **17a** es hidrogenado a presión atmosférica utilizando 0,1 equivalentes de Pd/C. Le 6-amino-6-desoxi- α -D-glucopiranosido de octilo **18a** es obtenido cuantitativamente.

Otras vías:

Azidación por activación *in situ* del alcohol primario

Con el objetivo de evitar la formación del derivado tosilado, que es la etapa limitante, se han ensayado metodologías para obtener directamente el compuesto azidado. Jiménez Blanco [47] substituye en una única etapa el alcohol primario de un metil glucósido en presencia de PPh_3 (1,1 eq.), y CBr_4 (1,1 eq.) y de sales de azida (5 eq.), siendo de preferencia la sal de sodio a la de litio.

En una primera etapa, el iluro de fosfonio es formado y posteriormente reacciona con el alcohol formado (Figura 2-38). Varios productos son formados: un compuesto bicíclico conformado por un puente 3,6-anhidro, el derivado azidado y además un derivado bromado en posición 6. Sin embargo un tratamiento con metanol permite reformar el compuesto azidado a partir de derivado bromado. Algunos autores como Chaveriat [48] pasan por un derivado en posición 6 previamente a la obtención de la azida correspondiente con LiN_3 en DMF. Si bien la reacción es cuantitativa con el α -O-metil-glucósido, no ocurre lo mismo con el anómero β , donde el rendimiento es del 33 %.

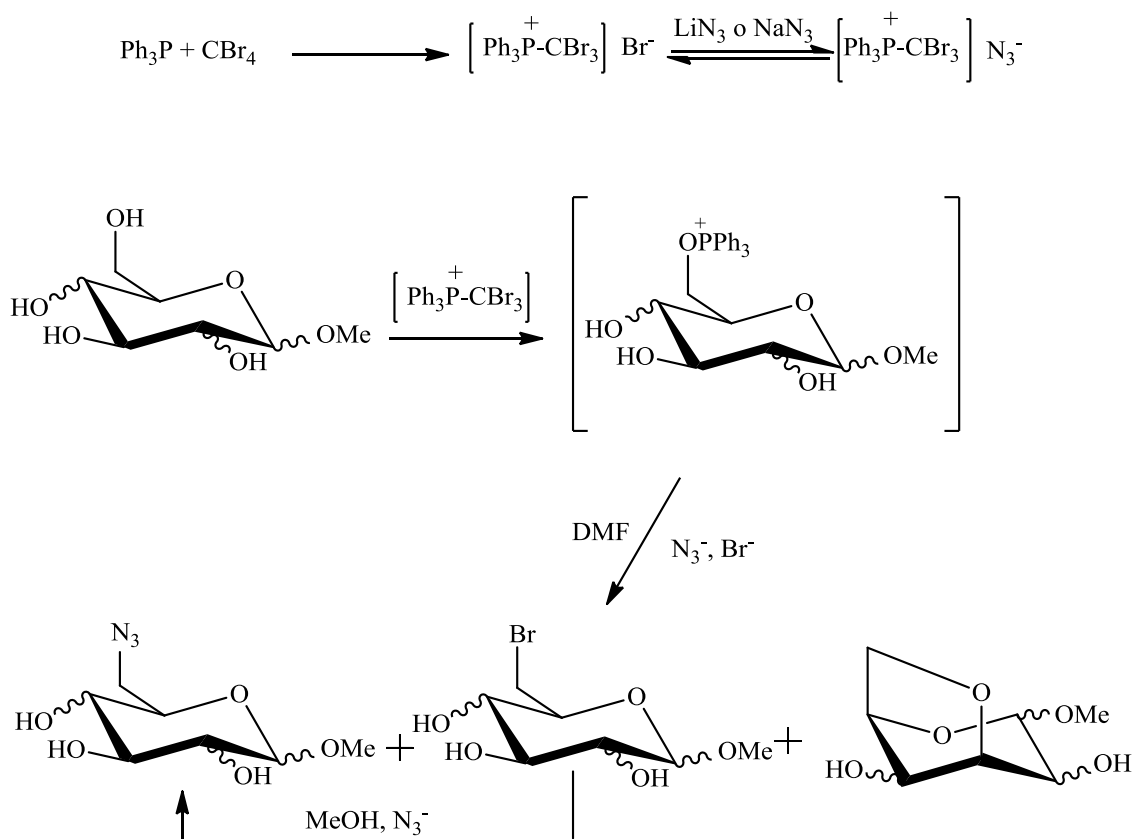


Figura 2-38. Azidación en una etapa.

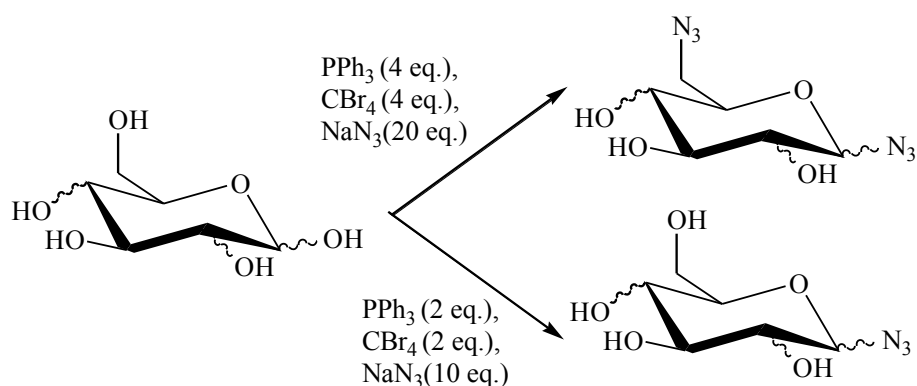


Figura 2-39. Azidación en una etapa sobre una azúcar libre.

Gouin [49] realiza la azidación del hidroxilo anomérico de la glucosa y otros azúcares, utilizando una única etapa con PPh_3 (2 eq.), CBr_4 (2 eq.) y NaN_3 (5 eq.) en DMF anhidro. Pero si las cantidades de reactivos son modificadas el alcohol en C6 es también sustituido (Figura 2-39).

La glucosa di-sustituida posición 1 y 6 es obtenida con un 39 % de rendimiento.

En nuestro caso, bajo las condiciones descriptas, el compuesto azidado **17a** no ha sido formado a partir del glucósido de octilo **8a** (Figura 2-40). Este hecho sugiere que la presencia de una cadena grasa en posición anomérica disminuye la reactividad del glucósido, lo que podría explicar también el bajo rendimiento obtenido en la reacción de tosilaición (Figura 2-35).

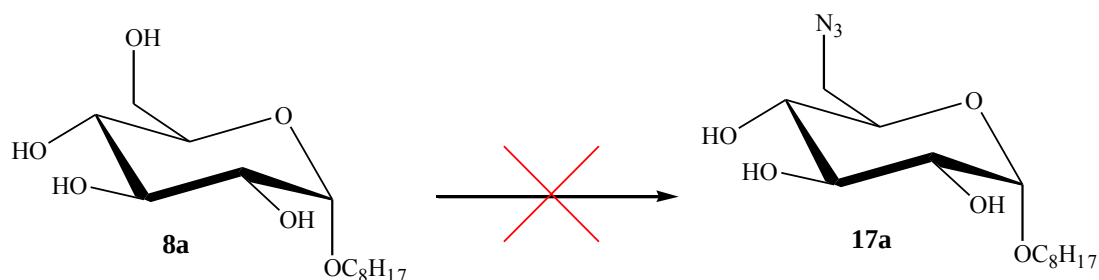


Figura 2-40. Fracaso de azidación directa.

Conversión del tosilo a la amina primaria

La amina puede ser formada directamente a partir del derivado tosilaído [50] en THF en presencia de una solución acuosa de amoníaco 25 % a 100 °C en un tubo sellado. Cramer [51] forma la amina también en presencia de amoníaco, pero con metanol como solvente en un autoclave a 120 °C.

Desafortunadamente, el 6-amino-6-desoxiglucósido **18a** no se ha podido obtener a partir del derivado tosilaído **16a** (Figura 2-41). Las condiciones de reacción, son agresivas y terminan descomponiendo al sustrato.

Probablemente para utilizar este protocolo, sería necesaria una protección de los alcoholes secundarios, hecho ya reportado en la bibliografía [49].

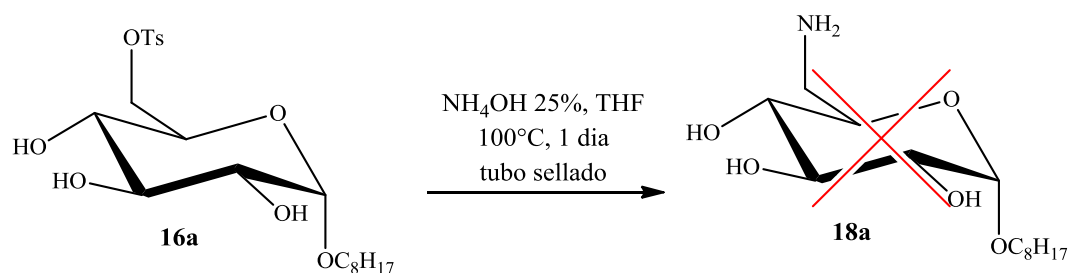


Figura 2-41. Fracaso de la obtención de la amina a partir del tosilato.

2.2.3.6.2. Sustitución por un tiol

Es posible sustituir el alcohol primario por una función tiol, la cual sería especialmente útil para la complejación del ión Hg²⁺ [52] y otros metales pesados. Igualmente que en el caso de la función amina, la sustitución se realiza en varias etapas y es necesario transformar en la primera de ellas el alcohol en un grupo funcional que sea buen grupo saliente (Figura 2-42). Los grupos tosilato [53] o los halogenuros (bromo [53] o iodo [43]) son los más frecuentemente utilizados. Es posible además utilizar el grupo triflato [54]. El compuesto es seguidamente sustituido utilizando KSCOCH₃ en la mayoría de los casos [43], aunque en otros puede utilizarse tiourea. Finalmente un tratamiento básico permite obtener el tiol deseado.

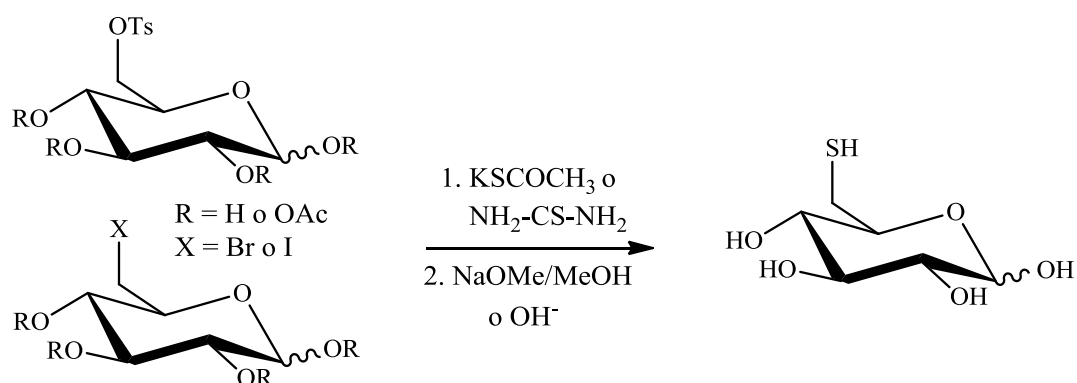


Figura 2-42. Formación del tiol.

Teniendo sintetizado el derivado tosilado **16a**, la vía de los intermediarios halogenados no fue explorada. Haciendo reaccionar **16a** en acetona a reflujo en presencia de KSCOCH₃, se observa la consumición total del compuesto tosilado por TLC. Sin embargo una gran variedad de compuestos son formados y son difícilmente separables por cromatografía.

Así mismo ensayos por espectrometría de masas confirma la formación de un producto isobárico con **19a**, los estudios realizados por RMN no nos permiten concluir la formación del mismo **19a** (Figura 2-43).

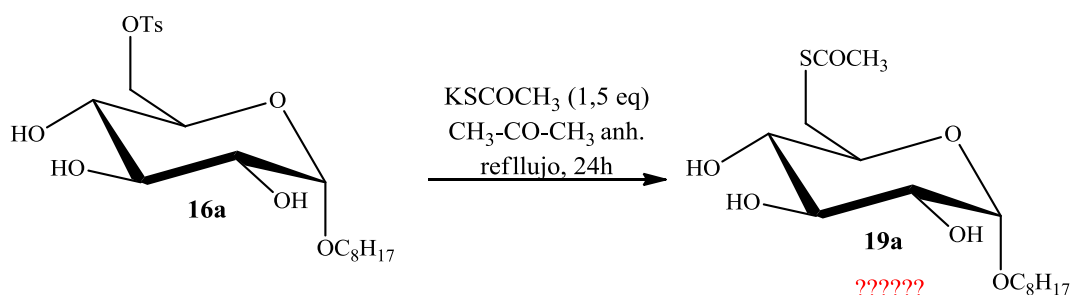


Figura 2-43. Tentativa de formación de un derivado azufrado.

2.2.4. Formación de ácidos hidroxámicos

Es bastante conocido que los ácidos hidroxámicos son buenos quelantes de iones metálicos, particularmente con iones Fe^{3+} y Zn^{2+} [55]. Una funcionalización del azúcar sobre el C6, permitiría aumentar la capacidad complejante de los tensioactivos.

2.2.4.1. Acoplamiento a partir de la hidroxilamina-O-protegida

Una posibilidad para formar el ácido hidroxámico es acoplar una hidroxilamina protegida en el oxígeno con el ácido carboxílico. Para eso debe protegerse el hidroxilo a fin de evitar su acoplamiento con el ácido y por consiguiente la formación de subproductos. En tanto, siendo los ácidos carboxílicos pocos reactivos, es necesario activarlos con agentes de acoplamiento [56]. Varios métodos fueron ensayados a partir de diferentes hidroxilaminas.

2.2.4.1.1. O-t-Butildimetilsililhidroxilamina

La experiencia previa del grupo [57] demuestra que la utilización de DCC para el acoplamiento entre el azúcar y la O-t-butildimetilsililhidroxilamina no es demasiado viable. El hexafluorofósforo de (benzotriazol-1-yloxi)tris(dimetilamina) fósforo, más conocido como BOP (Figura 2-44), puede ser una alternativa interesante. Los agentes de acoplamiento derivados de fósforo suelen ser empleados cuando los agentes de acoplamiento habituales no son satisfactorios [56].

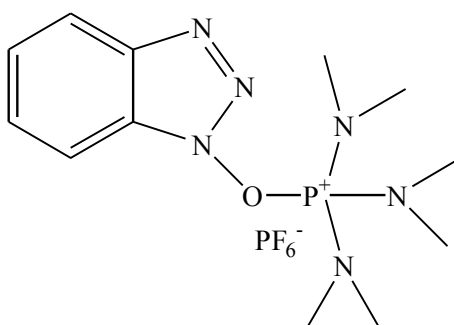


Figura 2-44. BOP.

El acoplamiento se realiza a partir de los compuestos **13a** y **13b** (Figura 2-45). Una vez finalizada la reacción el grupo sililo es desprotegido con la ayuda de TBAF [58].

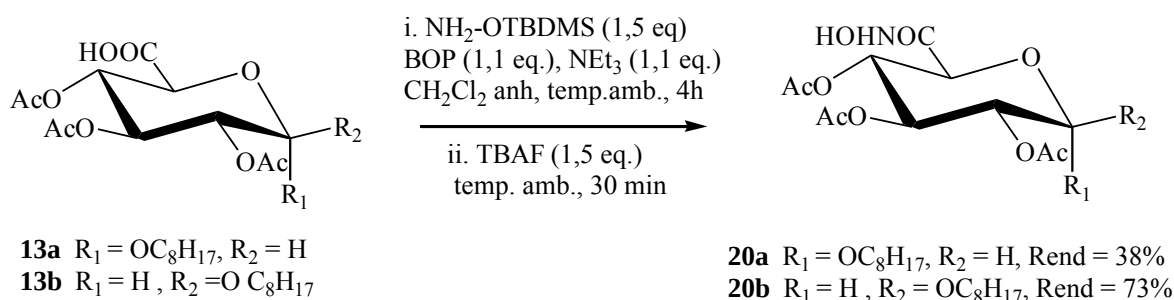


Figura 2-45. Acoplamiento con O-t-butildimetilsililhidroxilamina.

El rendimiento obtenido para el compuesto **20a**, no es demasiado satisfactorio. Pero contrariamente, el anómero β , presenta un rendimiento que lo duplica.

Para ambos anómeros la purificación es dificultosa, ya que los derivados sililados son difíciles de eliminar. Su baja solubilidad en acetato de etilo permite eliminarlos parcialmente.

La desprotección de los acetatos [21] permite obtener el ácido hidroxámico deseado (Figura 2-46).

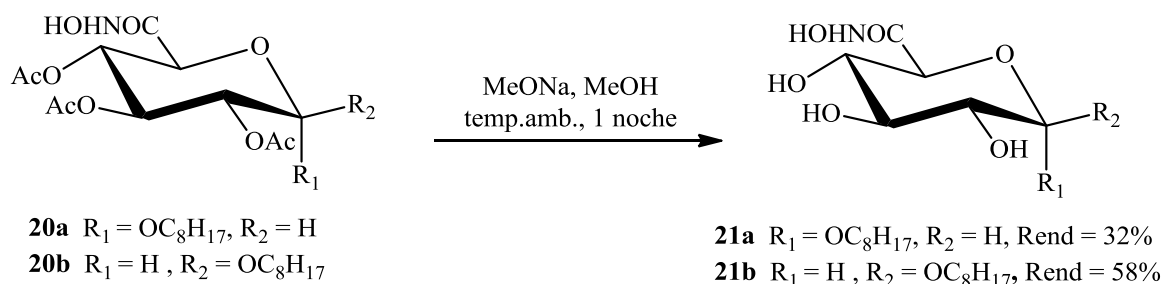


Figura 2-46. Desacetilación.

Los rendimientos son bajos para el compuesto **21a**. Las dificultades encontradas en la purificación, así como los bajos rendimientos, sobre todos del anómero α , nos animaron a buscar otras vías para la obtención de **21a** y **21b**.

2.2.4.1.2. O-Benzilhidroxilamina

El acoplamiento utilizando O-benzilhidroxilamina (Figura 2-47) fue ensayado con el anómero β , **13b** únicamente.

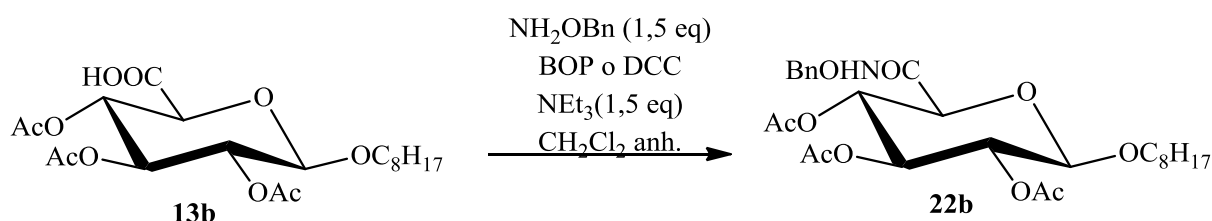


Figura 2-47. Acoplamiento con O-benzilhidroxilamina.

Se utilizaron dos agentes de acoplamiento, el BOP y la DDC, esperando no encontrar las dificultades halladas previamente. Las condiciones de reacción, así como los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2-8.

Agente de acoplamiento	Temperatura	Tiempo	Rendimiento
BOP (1,6 eq.)	Ambiente	24 h	55 %
DCC (1,1 eq.)	Ambiente	4 h	17 %

Tabla 2-8. Condiciones y resultados del acoplamiento con *O*-benzilhidroxilamina.

En el caso de BOP, la reacción es muy lenta y es necesaria la adición del agente durante el curso de la reacción. El rendimiento es medio. Con la DCC, los tiempos de reacción son menores. Sin embargo, el seguimiento por TLC muestra la formación de subproductos no identificados, reduciendo la purificación y complicando la purificación.

En ambos métodos, los resultados no son del todo satisfactorios. El BOP es relativamente caro en comparación con otros agentes clásicos y su utilización debería estar justificada por excelentes rendimientos, cosa que no ocurre en este caso. Debido a esto, otra vía sintética para formar el ácido hidroxámico es explorada.

2.2.4.2. *Acoplamiento con hidroxilamina sin proteger*

Con el fin de obtener el ácido hidroxámico en forma rápida y sencilla, se ensaya la reacción con el ácido carboxílico activado como éster metílico y la hidroxilamina.

Ho [55] forma los ácidos hidroxámicos a partir de ésteres metílicos en una mezcla THF/metanol/hidroxilamina acuosa 2/2/1. La presencia de KCN en cantidad catalítica es necesaria. La reacción es cuantitativa y su duración varía entre 2 y 24 horas según la naturaleza del sustrato. Esta metodología es también empleada por Boldt [59], utilizando diazometano.

Muri [60] obtiene con altos rendimientos (80 %) ácidos hidroxámicos a partir metil o etil ésteres utilizando clorhidrato de hidroxilamina e hidróxido de potasio o hidroxilamina acuosa en metanol sin adición KCN. Esta metodología es simple y no necesita la utilización de KCN.

Estos procedimientos son ensayados para obtener el ácido hidroxámico.

2.2.4.2.1. *A partir del azúcar libre*

En una primera etapa, los ésteres metílicos **23a** y **23b** son formados a reflujo con metanol anhidro en presencia de una gota ácido sulfúrico [58] (Figura 2-48). Los mismos son utilizados sin purificación para las etapas siguientes.

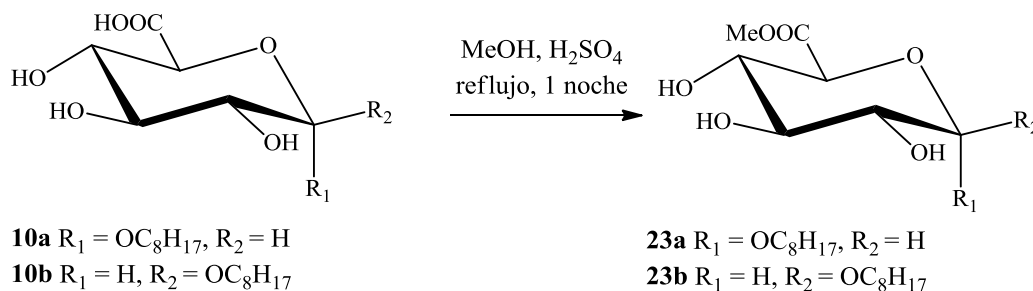


Figura 2-48. Esterificación.

Con los ésteres metílicos una vez formados, resta encontrar el método más conveniente para la formación de los ácidos hidroxámicos [60]. Los diferentes métodos son ensayados a partir del compuesto **23a** (Figura 2-49) y son resumidos en la Tabla 2-9.

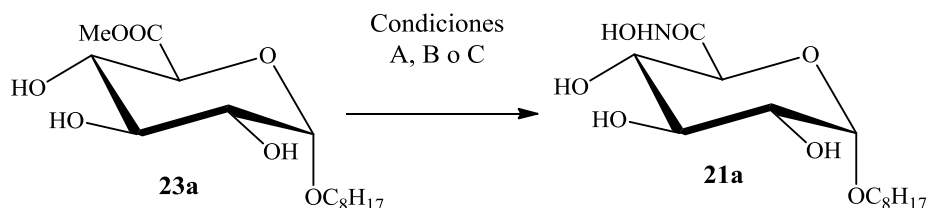


Figura 2-49. Formación de un ácido hidroxámico a partir de un éster metílico. Condiciones según Tabla 2-9.

Método	Reactivos utilizados	Condiciones	Rendimiento
A	8 eq. de NH_2OH , HCl y 16 eq. de KOH	0°C después temp. amb., 72 h	Mezcla compleja
B	5 eq. de NH_2OH acuosa 50%	Reflujo, 48h	16 %
C	12,5 eq. de NH_2OH acuosa 50%	Temp. amb, 48h	76 %

Tabla 2-9. Métodos ensayados para la obtención de un ácido hidroxámico.

En el método **A**, la utilización clorhidrato de hidroxilamina, no soluble en metanol, demanda la adición de hidróxido de potasio. La presencia de las sales hace la reacción y la purificación difíciles. Se obtiene una mezcla difícil de purificar que contiene el producto de partida, el producto deseado y otros productos no identificados. Por otro lado, mediante el uso de hidroxilamina acuosa (métodos **B** y **C**), se obtiene solamente el compuesto deseado **21a**.

El método **B** acusa a un rendimiento bajo, probablemente debido al reflujo que causa la degradación. El método **C**, que utiliza temperatura ambiente y por lo tanto es más suave, requiere un número equivalente de hidroxilamina más elevado, da un rendimiento satisfactorio de 76%. Esta es la ruta que se utilizará más adelante para formar ácidos hidroxámicos de ésteres metílicos.

Esta metodología es aplicada a los ácidos carboxílicos **10a** y **10b** (Figura 2-50). Contrariamente a las reacciones de acoplamiento con hidroxilaminas protegidas, una mejor reactividad es observada en el anómero α .

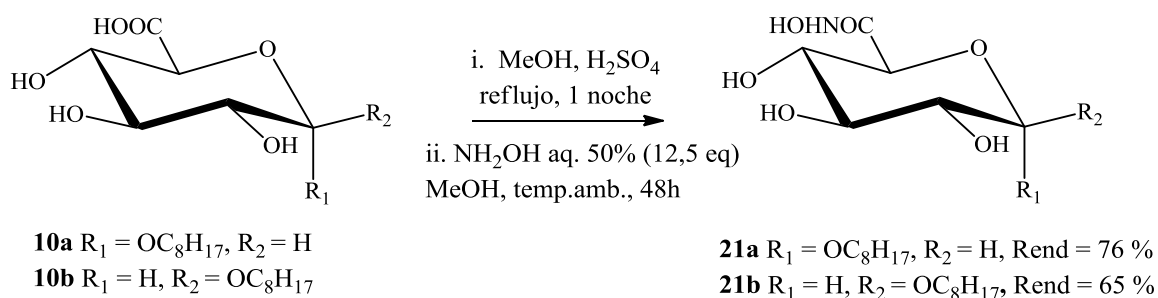


Figura 2-50. Formación del ácido hidroxámico.

2.2.4.2.2. A partir del azúcar acetilada

El procedimiento anterior ha sido aplicado a los compuestos acetilados, con el objetivo de ahorrar paso de síntesis. En una primera etapa, como anteriormente, el ácido es activado por la formación de éster metílico [61]. La reacción de esterificación se desarrolla en presencia de MeI como agente metilante, de una base KHCO_3 y de un agente de transferencia de fase Bu_4NI . Los ésteres metílicos son obtenidos con buenos rendimientos, especialmente el compuesto **25b**, alcanzando un rendimiento casi cuantitativo.

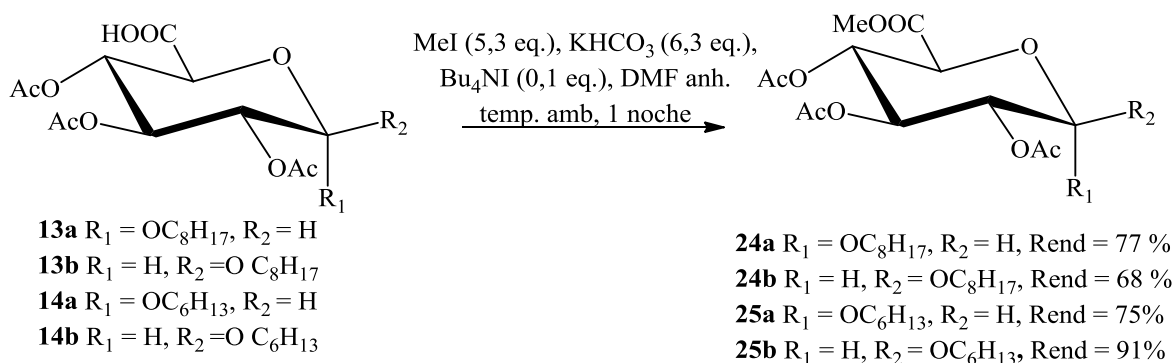


Figura 2-51. Formación de metil ésteres a partir del azúcar protegido.

Seguidamente, la acción de la hidroxilamina acuosa permite la formación de ácidos hidroxámicos (Figura 2-52). La hidroxilamina acuosa es utilizada en gran exceso, el medio es suficientemente básico para permitir la desprotección de los grupos acetato. Al igual que en la conversión de los ácidos glucurónicos no acetilados, la conversión es más eficaz con el anómero α . Los rendimientos son un poco inferiores a los obtenidos previamente, y es necesaria una purificación de los ésteres. Pero la metilación directa de los compuestos protegidos **13-14** evita la desprotección de los ácidos glucurónicos.

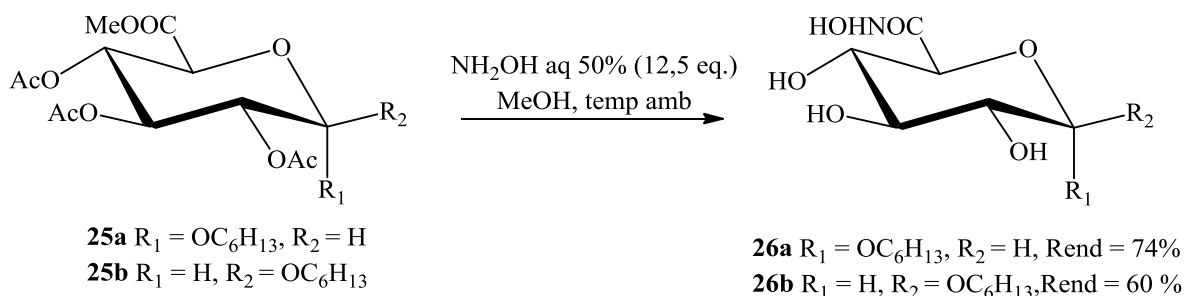


Figura 2-52. Acción de la hidroxilamina acuosa sobre los ésteres metílicos acetilados.

2.2.4.2.3. A partir de ácido glucurónico

La transformación del alcohol primario del glucósido de alquilo se ha revelado más difícil de lo previsto. Los rendimientos obtenidos, si bien fueron satisfactorios, no son tan altos como los esperados. Comenzar esta etapa a partir del ácido glucurónico o uno de sus derivados, permitiría simplificar toda la operatoria, evitando el paso de oxidación.

En el grupo de trabajo se ha desarrollado una metodología [62] que permite obtener rápidamente el éster octílico del ácido glucurónico (Figura 2-53).

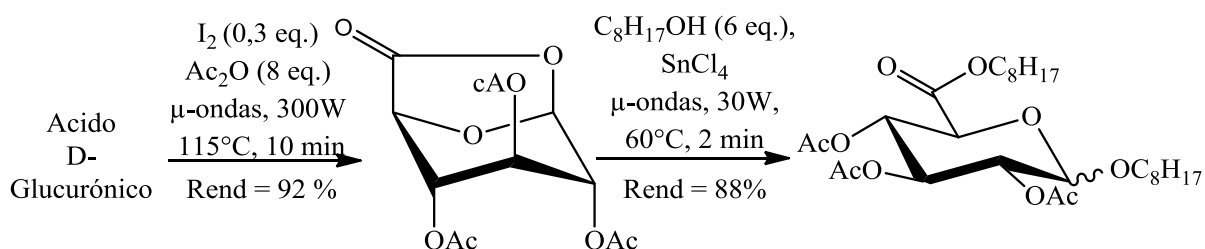


Figura 2-53. Formación del éster octílico de glucósido asistida por microondas.

En una primera etapa, se forma la glucuro-lactona muy velozmente por irradiación de microondas con un rendimiento cuantitativo en presencia de I_2 y anhídrido acético. Seguidamente, también con asistencia de microondas, la acción del $SnCl_4$ permite catalizar la esterificación y la glicosilación por el octanol. La elección de la temperatura y del ácido de Lewis es crucial. De hecho en presencia de $FeCl_3$ o con $SnCl_4$ a $30^\circ C$, la lactona es únicamente esterificada. Este hecho fue igualmente informado por Bertho[63].

La acción de la hidroxilamina acuosa a una concentración de 50% en las mismas condiciones utilizadas con los ésteres metílicos (12,5 eq., Durante 60 horas a temperatura ambiente) conduce a la formación del ácido hidroxámico **21**, Figura 2-54.

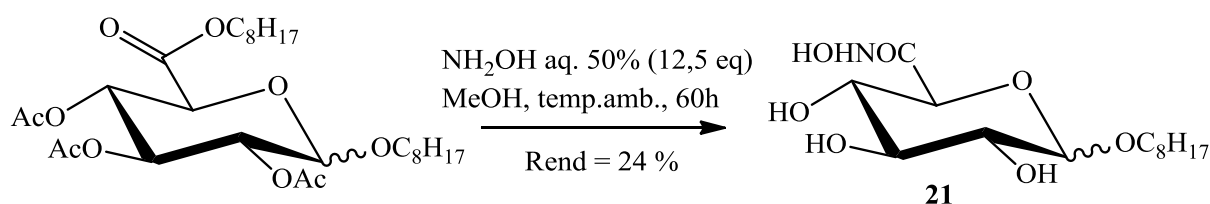


Figura 2-54. Obtención del ácido hidroxámico a partir del éster octílico del glucósido de octilo.

El rendimiento es bajo y sería necesario optimizar las condiciones de reacción para mejorarlo. El tensioactivo es obtenido en 3 etapas a partir del ácido D-glucurónico. Una mezcla de los compuestos **21a** y **21b** es obtenida. Los dos compuestos siendo difíciles de separar se ensayan para flotación como mezcla.

2.2.4.3. Reacción de la hidrazina acuosa

Al igual que la hidroxilamina acuosa, la hidracina en solución acuosa reacciona con los ésteres metílicos [64] para formar hidrazidas. Los cuales podrían actuar como grupos quelantes.

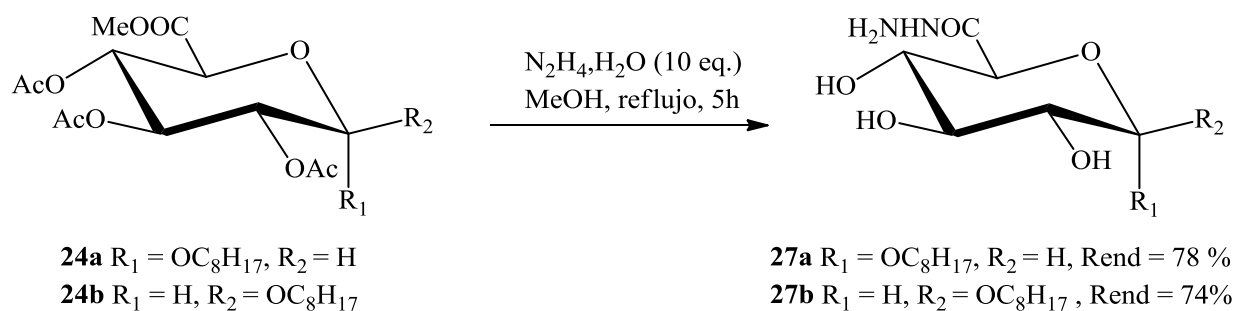


Figura 2-55. Formación de los hidrácidos.

Utilizando esta reacción, los ésteres metílicos **24a** y **24b** son convertidos en los hidrácidos **27a** y **27b**, con un rendimiento de 78% y 74% respectivamente. Además, los compuestos son muy fácilmente purificados por precipitación, dado su muy baja solubilidad en frío en el medio de reacción.

2.2.4.4. Conclusiones

Se ensayaron diferentes métodos para obtener el ácido hidroxámico en el sacárido. El empleo de la hidroxilamina-*O*-protegida se reveló poco eficaz. La utilización de hidroxilamina acuosa parece la mejor elección. Además de ser más económica, permite obtener los productos con buenos rendimientos y sin formación de subproductos.

2.2.5. Acoplamiento con amino ácidos

Una alternativa para la obtención de tensioactivos quelantes, es la preparación de conjugados de azúcares con amino ácidos por acoplamiento peptídico entre el ácido carboxílico en C6 del azúcar y la amina del amino ácido. Esta transformación permitiría aumentar la eficiencia complejante del compuesto. Los acoplamientos fueron efectuados sobre los glucósidos de octilo afín de obtener tensioactivos solubles en agua.

2.2.5.1. Glicina

Los primeros ensayos de acoplamiento se realizaron con glicina, debido a que es al amino ácido más sencillo.

2.2.5.1.1. Acoplamiento con glicina

Como paso previo, la función ácido de la glicina debe ser metilada [65] para evitar la polimerización del α -aa. El acoplamiento se realiza sobre los derivados ácidos protegidos **13a** y **13b**. La presencia de acetatos en las posiciones secundarias tiene varias ventajas. Permite la solubilización en diclorometano y simplifica la purificación del producto obtenido. El procedimiento de trabajo, deriva de un protocolo ya utilizado por el grupo de investigación [66] para sintetizar amino ácidos glicosilados. El procedimiento emplea la DCC como agente de acoplamiento (1,5 eq.) y la *N*-hidroxisuccinimida (NHS) como co-agente, Figura 2-56.

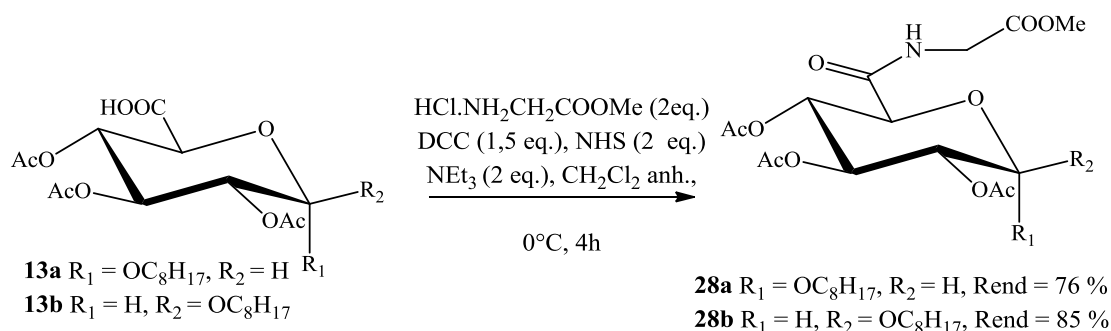


Figura 2-56. Acoplamiento con glicina.

Los compuestos **28a** y **28b** son rápidamente sintetizados con buenos rendimientos. Al igual que lo obtenido en el acoplamiento de hidroxilamina-*O*-protegidas, se logra un mejor rendimiento con el anómero β .

2.2.5.1.2. Desprotección

Las condiciones Zemplén [21] que utiliza una mezcla de $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NEt}_3$ en proporciones 8/1/1 permiten la desprotección de los grupos acetilo en los alcoholes secundarios, pero no elimina el éster metílico del amino ácido.

Una simple saponificación [65] permite la hidrólisis de todos los ésteres (Figura 2-57).

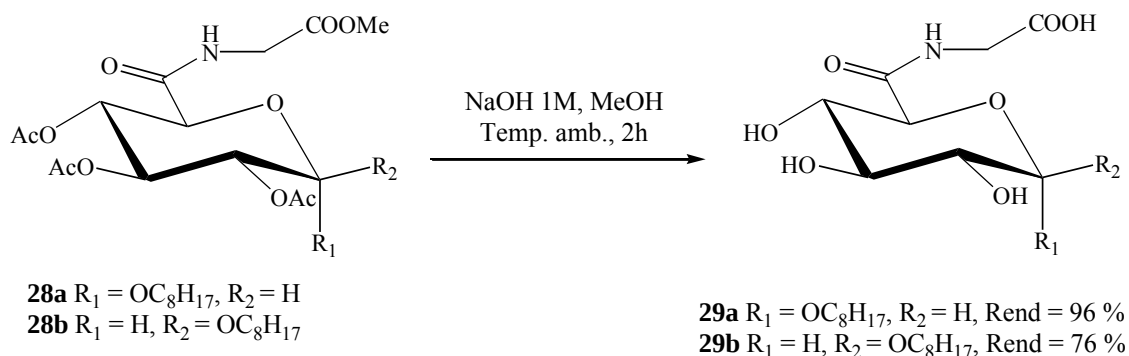


Figura 2-57. Desprotección por saponificación.

2.2.5.1.3. Acción de la hidroxilamina acuosa

Las moléculas **28a** y **28b** son activadas por un éster metílico. Como en los resultados previos, la acción de la hidroxilamina acuosa forma el ácido hidroxámico y desprotege simultáneamente los acetatos (Figura 2-58). Los compuestos **30a** y **30b** contienen un esqueleto de glicina y un ácido hidroxámico.

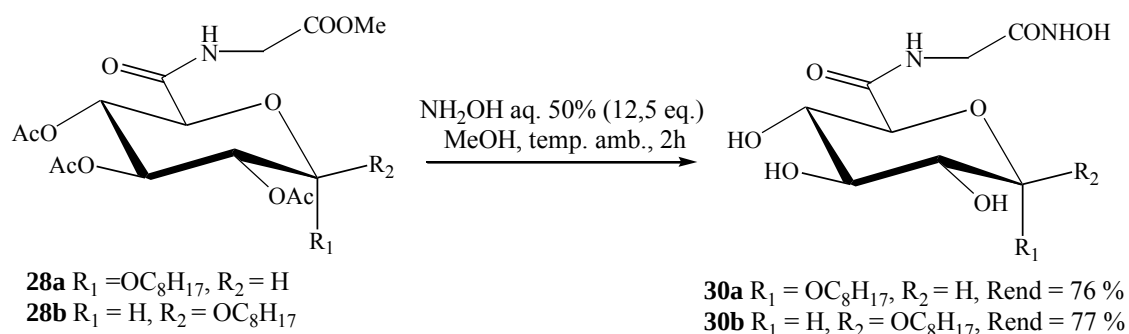


Figura 2-58. Acción de hidroxilamina acuosa.

2.2.5.2.3. Acción de la hidroxilamina acuosa

La utilización de una solución de hidroxilamina acuosa 50 % [60] (12,5 eq. por éster metílico) permite la conversión de los ésteres metílicos a ácidos hidroxámicos, tanto el α -amino como el de la cadena lateral (Figura 2-61). Al igual que en las observaciones previas, el medio es suficientemente básico para lograr la desprotección *in situ* de los grupos acetilo.

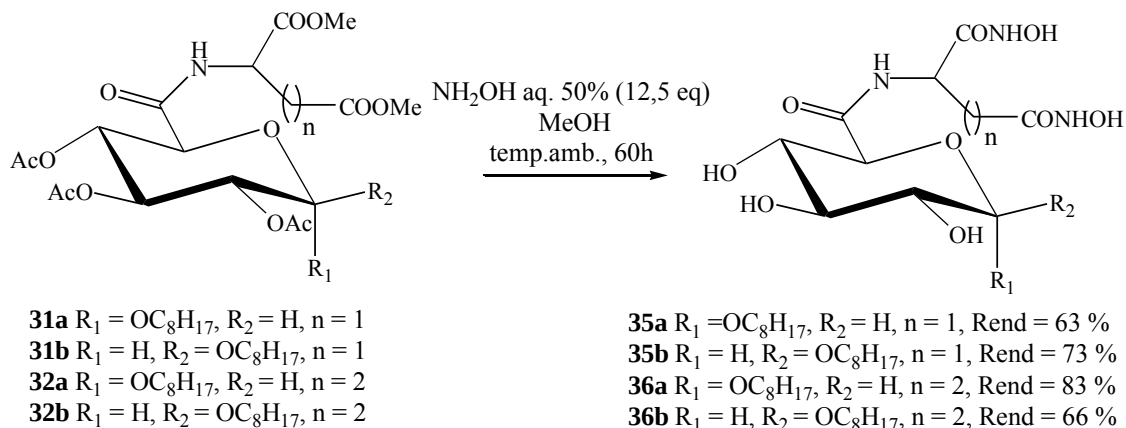


Figura 2-61. Acción de hidroxilamina acuosa.

Los rendimientos obtenidos son satisfactorios y los compuestos obtenidos resultan interesantes como potenciales quelantes de iones metálicos.

2.2.5.3. Lisina

La lisina posee una cadena lateral con un grupo amino en posición épsilon ($N\epsilon$). El acoplamiento de este amino ácido en $N\epsilon$ con el ácido carboxílico del azúcar permitiría obtener una molécula con potenciales propiedades secuestrantes. Existe evidencia sobre la formación de compuestos de coordinación entre iones metálicos y los grupos amino $N\alpha$ y ácido carboxílico de la lisina, particularmente con Cu^{2+} [65] (Figura 2-62).

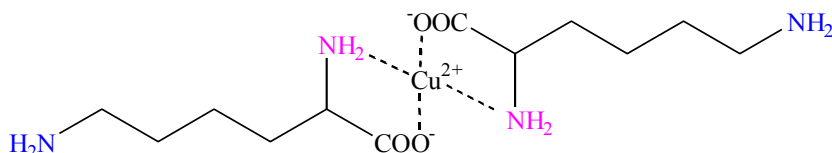


Figura 2-62. Complejo cuadrado plano entre la lisina y el ión cúprico.

2.2.5.3.1. Acoplamiento

Utilización de DCC

Empleando las condiciones de acoplamiento ya utilizadas (2 eq. de amino ácido metilado, 2 eq. de NHS, 1,5 eq. de DCC en presencia de NEt_3 en CH_2Cl_2 anh), no se forma ningún producto. Es necesario, por lo tanto, utilizar otro método de acoplamiento.

Utilización de EDCI

Otro par de agentes de acoplamiento muy utilizados son el 1-etil-(3'-dimetilaminopropil)carbodiimida/1-hidroxibenzotriazol (EDCI/HOBt) [56, 67]. Además de su rol como agente de acoplamiento, el HOBt limita la mecanización de los α -aa.

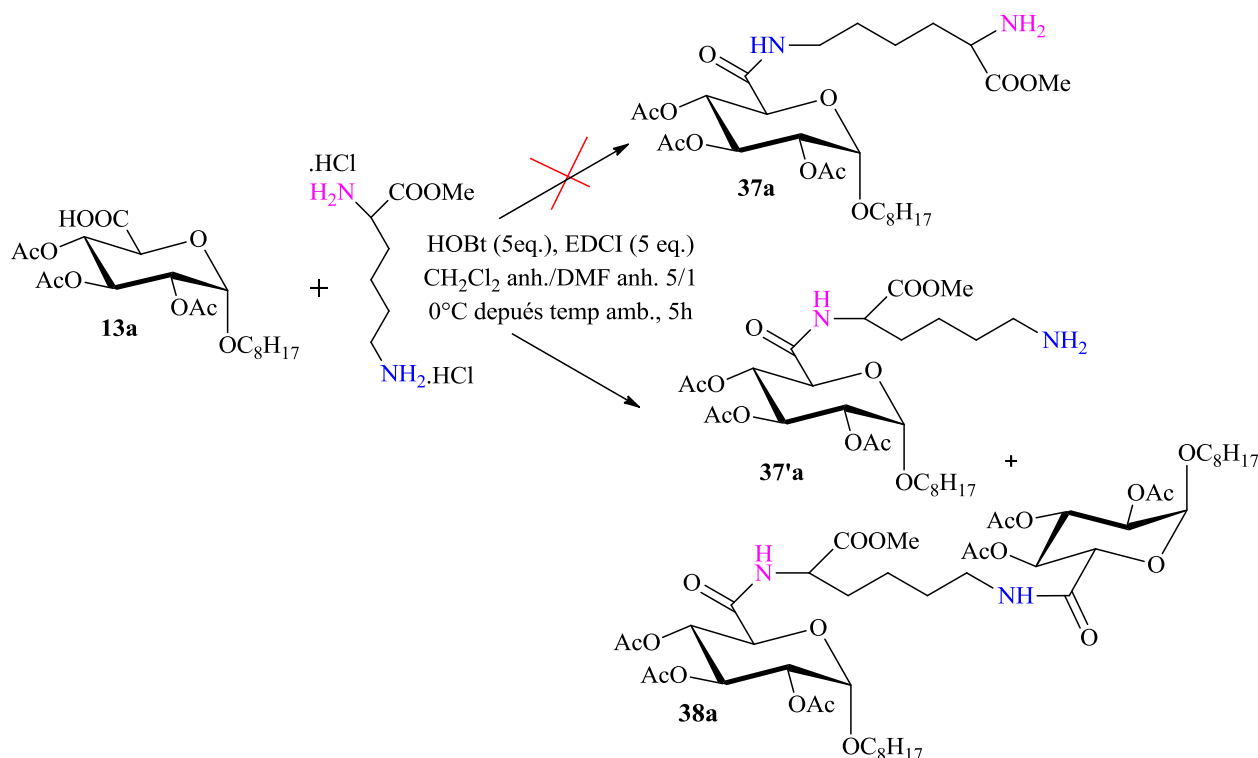


Figura 2-63. Acoplamiento con lisina utilizando HOBT/EDCI.

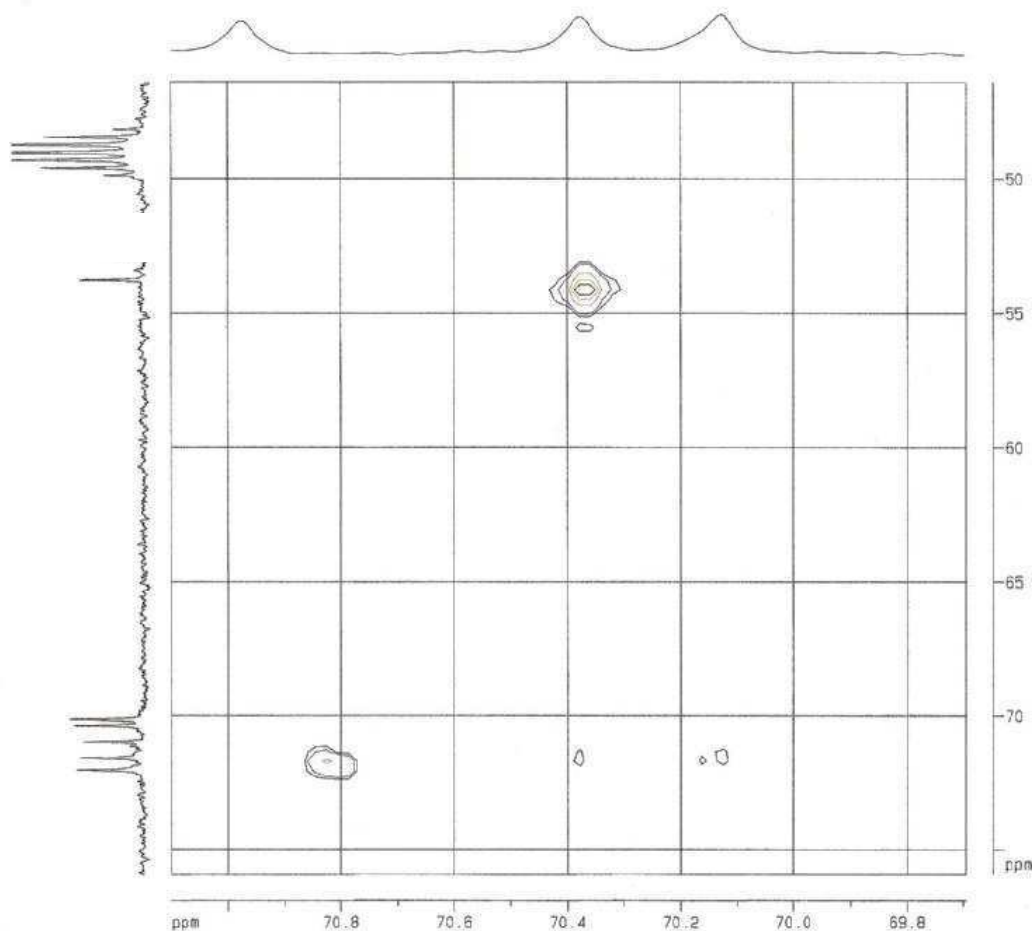
Utilizando estos agentes, se ensayó el acoplamiento de la lisina $\text{N}\alpha$ sin protección. De la misma forma que los acoplamientos precedentes, la lisina debe ser metilada con el fin de evitar la polimerización. El ácido carboxílico **13a** es tratado con 1,2 eq. de lisinato de metilo y 5 eq. EDCI y HOBT en una mezcla CH_2Cl_2 anh./DMF anh. 5/1 [68]. Sin embargo, no se forma el producto esperado (Figura 2-63).

Se observa el acoplamiento en la amina $\text{N}\alpha$. Contrariamente a lo esperado, la amina $\text{N}\epsilon$, es menos reactiva que la $\text{N}\alpha$. El acoplamiento en $\text{N}\alpha$ fue confirmado por RMN. En primer lugar, se observa un desplazamiento químico muy notorio entre los protones H- α de la molécula **37'a** y del lisinato de metilo. Por otro lado el desplazamiento de los protones H- ϵ es mucho más pequeño (Tabla 2-10).

Molécula	$\delta\text{H-}\alpha$	$\delta\text{H-}\epsilon$
Lisinato de metilo	3,61 ppm	2,95 ppm
37'a	4,38 ppm	3,17 ppm

Tabla 2-10. Desplazamiento químico de los protones H- α y H- ϵ de la molécula **37'a** y del lisinato de metilo.

Un experimento 2D-HMBC-RMN (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) de correlación ^{13}C - ^{13}C fue realizada para obtener más información. Estos experimentos, muestran una correlación entre el $\text{C}\alpha$ y el carbono C-5 del azúcar (Figura 2-64), lo que confirma el acoplamiento en $\text{N}\alpha$.

Figura 2-64. 2D-HMBC-RMN de **37'a**.

El seguimiento por TLC evidencia la formación de otro producto. Un análisis por espectrometría de masas (MS), evidencia que este producto posee un masa molar de 989 g.mol⁻¹, la que corresponde al dímero **38a** (Figura 2-63) formado por el acoplamiento de dos moléculas **13a** con la lisina en posición **Nα** y **Nε**.

Con el objetivo de limitar la formación de **38a**, la reacción es repetida aumentando el número de equivalentes de lisinato de metilo (Tabla 2-11) lo que permite disminuir la proporción de **38a** formado. No obstante, el rendimiento del compuesto **37'a** no aumenta significativamente.

Equivalentes de Lisinato de metilo	Rendimiento 37'a	Rendimiento 38a
1,2	31 %	20 %
2	34 %	17 %
4	36 %	10 %

Tabla 2-11. Rendimientos obtenidos para los compuestos **37'a** y **38a** a diferentes relaciones azúcar / lisinato de metilo

Los compuestos **37'a** y **38a** son saponificados [65] (Figura 2-65) para obtener **39a** y **40a** con buen rendimiento. El compuesto **40a** es un tensioactivo gemini, con dos cabezas polares separadas por un espaciado hidrofóbico.

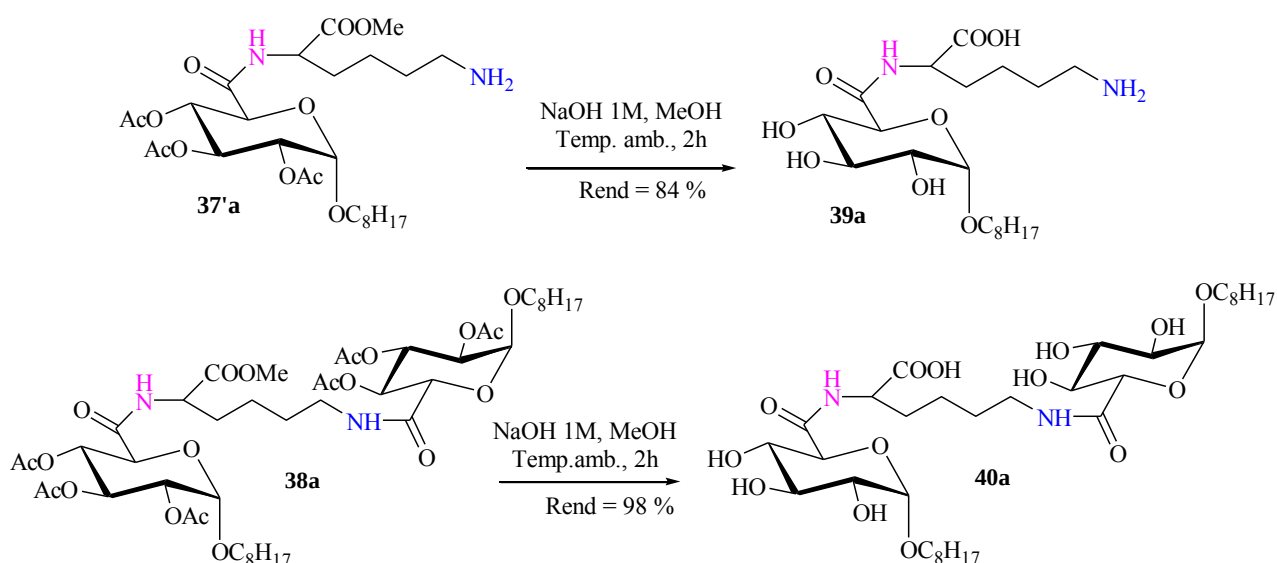


Figura 2-65. Saponificación y obtención de un tensioactivo gemini.

Durante el acoplamiento, se forman solamente los productos **37'a** y **38a**. El producto deseado, **37a** no se forma o al menos no se detecta. La amina **Ne** del lisinato de metilo se muestra muy poco reactiva, razón por la que será indispensable la protección de la amina **Nα**, para poder realizar el acoplamiento del azúcar a la amina **Ne** sin subproductos.

Un medio para bloquear la amina **Nα** es la formación de un compuesto de coordinación con Cu^{2+} (Figura 2-62). Esta estrategia es actualmente utilizada para la protección de la amina **Nα** de amino ácidos [65, 69] con el objetivo de funcionalizar la amina en la cadena lateral. En medio básico, la formación de un complejo azul entre la lisina y una solución acuosa de Cu_2SO_4 es instantánea (Biuret). El complejo es posteriormente introducido en el medio de reacción con el ácido carboxílico **13a** y los agentes de acoplamiento EDCI y HOBt. La emulsión formada es agitada vigorosamente durante 6 horas. Luego de un seguimiento por TLC y MS no se observa formación de producto. Aun con la adición de bromuro de tetrabutilamonio como agente de transferencia de fase [70], no se observa acoplamiento.

Las tentativas de acoplamiento utilizando el complejo de cobre no produjeron resultados satisfactorios, por lo que se decide proteger la amina **Nα** con un grupo protector. El grupo *tert*-butoxicarbonilo (BOC), será empleado. El mismo es muy utilizado en síntesis peptídica [71] y su desprotección se realiza empleando TFA [65].

Un primer ensayo de acoplamiento entre el ácido carboxílico **13a** y el N^α -BOC-lisinato de metilo (1,2 eq.) en presencia de HOBt [72] únicamente (1 eq.) y de NEt_3 (3eq.) no produjo resultados satisfactorios.

Posteriormente, utilizando EDCI y HOBt como en los casos anteriores [67], se produce el acoplamiento en **Ne** (Figura 2-66) para formar el compuesto **41a**. El rendimiento obtenido de 22 % confirma la baja reactividad de la amina **Ne** del lisinato de metilo.

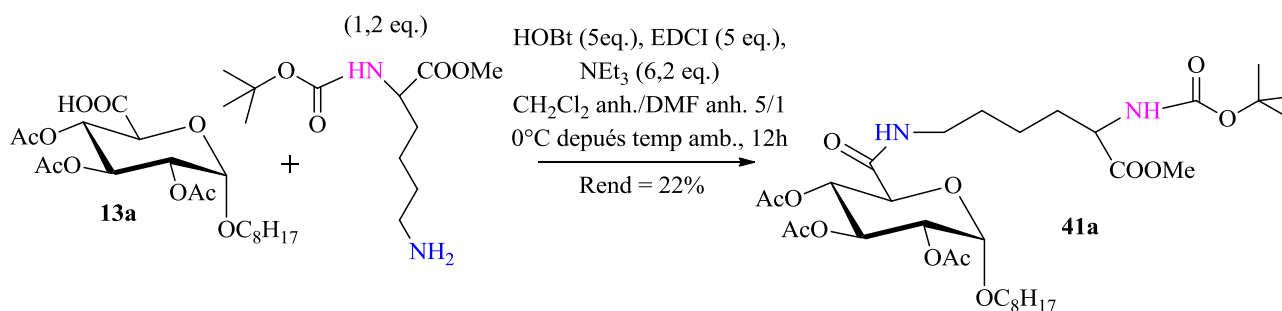


Figura 2-66. Acoplamiento con lisinato de metilo $N\alpha$ -BOC.

Las etapas de desprotección son efectuadas «one-pot» (Figura 2-67).

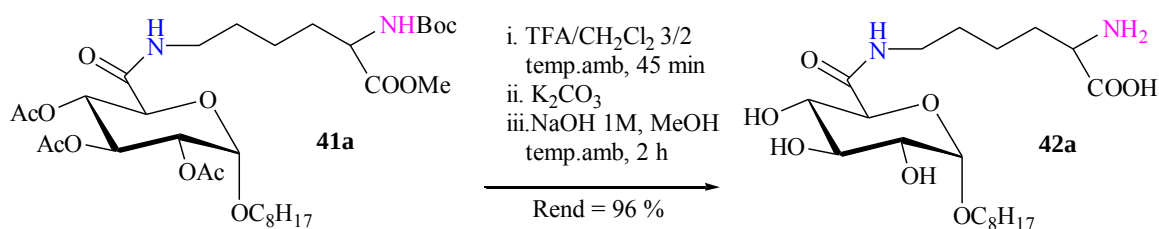


Figura 2-67. Desprotección «one-pot».

En un primer paso, el grupo BOC es clivado con una solución de TFA en diclorometano [65]. Siguiendo por MS la desaparición del grupo BOC. Luego de una neutralización, se realiza una saponificación para desproteger los ésteres. El compuesto **42a** es obtenido cuantitativamente.

2.2.5.4. $N\alpha, N\alpha$ -bis(carboximetil)lisina

La $N\alpha, N\alpha$ -bis(carboximetil)-L-lisina (Figura 2-68) posee una estructura química similar al EDTA. Adicionar este grupo sobre la molécula sería interesante para indagar sobre sus propiedades quelantes.

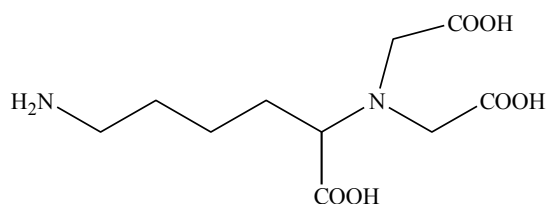
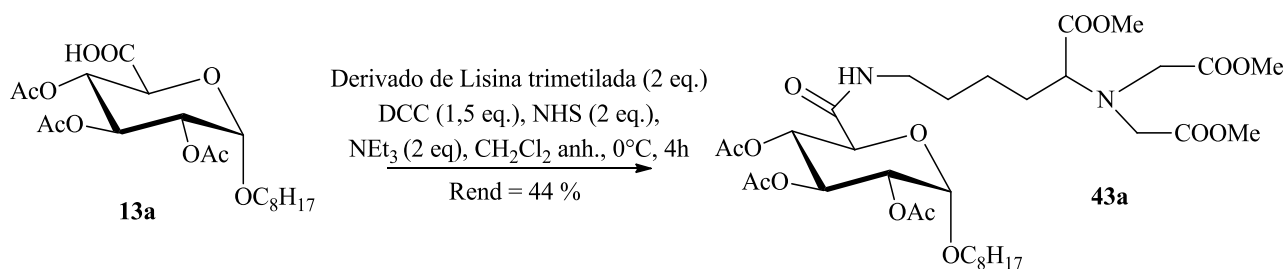


Figura 2-68. $N\alpha, N\alpha$ -bis(carboximetil)-L-lisina.

Este compuesto es previamente trimetilado con 2,2-dimetoxipropano [65]. Posteriormente el acoplamiento con el ácido carboxílico **13a** en presencia de DCC y NHS conduce a la formación de **43a** (Figura 2-69). El rendimiento es medio, seguramente debido a la baja reactividad de la amina $N\epsilon$ del derivado de la lisina.

Figura 2-69 . Acoplamiento de la $\text{N}^\alpha, \text{N}^\alpha$ -bis(carboximetil)lisina.

La desprotección por saponificación de este compuesto permite obtener el producto **44a** con un rendimiento de 63% (Figura 2-70). Sin embargo el rendimiento no es elevado.

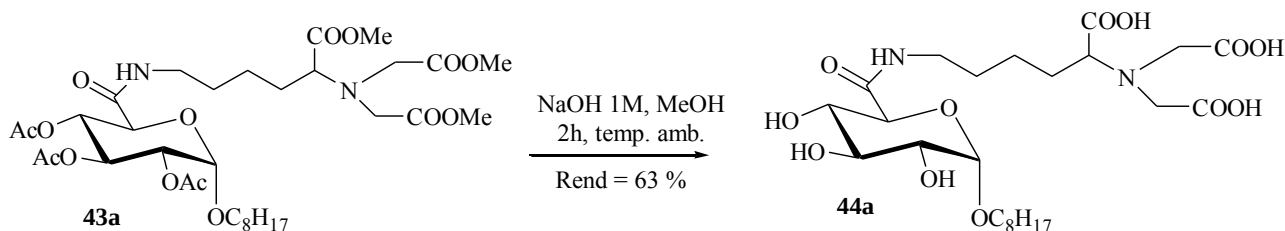


Figura 2-70. Saponificación.

2.2.5.5. Otros amino ácidos

2.2.5.5.1. Arginina

Utilizando el mismo protocolo que con la lisina (2.2.5.3), la arginina previamente metilada es acoplada al compuesto **13a** con un rendimiento del 38% (Figura 2-71). Como en el caso de la lisina, los rendimientos no son destacables.

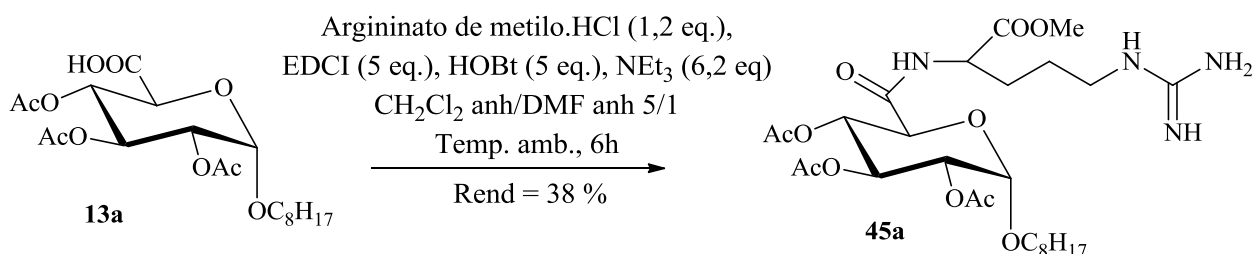


Figura 2-71. Acoplamiento de la arginina.

Durante la saponificación, el compuesto **45a** fue degradado, impidiendo la recuperación del compuesto libre.

2.2.5.5.2. Cisteína

La cisteína posee una función tiol en la cadena lateral, lo que resulta atractivo para obtener moléculas con buena afinidad por Hg^{2+} [52] y otros metales pesados.

El acoplamiento entre el ácido carboxílico **13a** y el clorhidrato de cisteína metilado en presencia de DCC y de NHS no produjo buenos resultados. Reemplazando los agentes de acoplamiento por EDCI/HOBT, se obtuvo el producto **46a** con un bajo rendimiento.

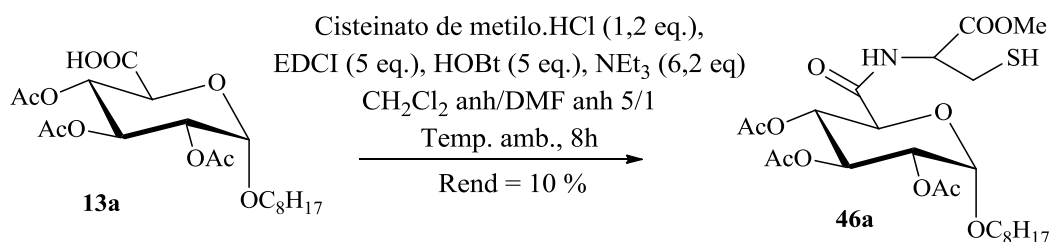


Figura 2-72. Acoplamiento con la cisteína.

Los pobres resultados podrían explicarse por:

El seguimiento de la reacción por MS evidencia la formación de un dímero resultante de la asociación de dos moléculas de **46a** por un puente disulfuro.

El compuesto **46a** es apreciablemente sensible. Una purificación sobre sílica provoca su degradación.

2.2.5.6. Conclusiones

Una gran variedad de moléculas ha sido obtenida. Las reacciones de acoplamiento son rápidas y hemos utilizado agentes muy conocidos. Los resultados obtenidos con la glicina y los ácidos aspártico y glutámico son muy satisfactorios. En lo que concierne a los amino ácidos que contienen una función nucleofílica en la cadena lateral, los rendimientos obtenidos son pobres, debido en primer lugar a una baja reactividad y en segundo lugar a la formación de subproductos.

2.3. Propiedades interfaciales

2.3.1. Métodos

La determinación de las propiedades interfaciales se realizó midiendo la tensión superficial (γ) de soluciones del tensioactivo a diferentes concentraciones. Estas mediciones fueron realizadas utilizando un equipo especialmente construido [10] (Figura 2-73).



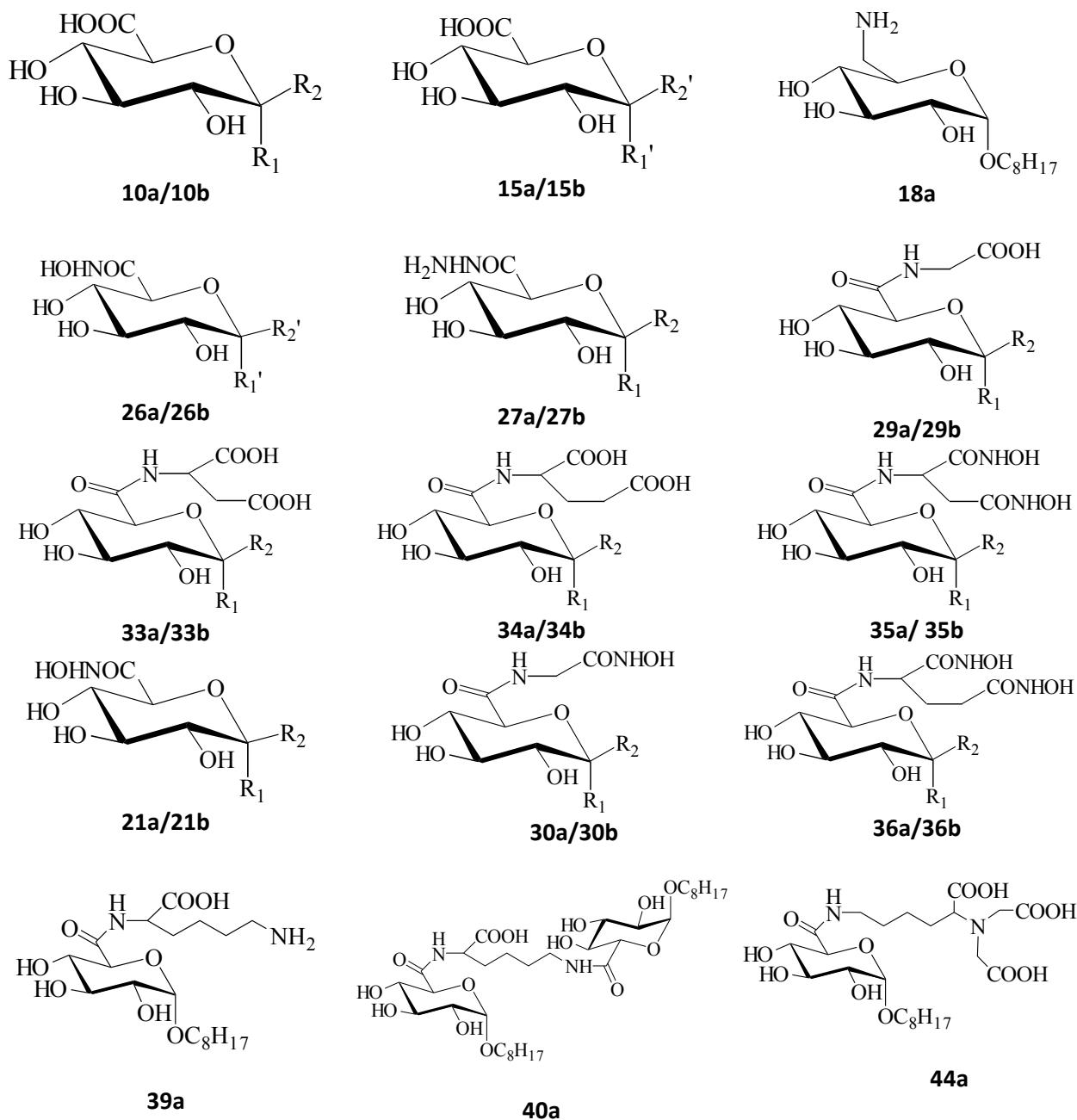
Figura 2-73. Instrumento utilizado para la medición de tensión superficial.

El procedimiento para la medición y calibración de equipo se describe en la sección (2.1.1.6)

Una vez obtenida la tensión superficial a diferentes concentraciones, se realizan los cálculos para obtención de las propiedades interfaciales. Los métodos de procesamiento se resumen en la sección (2.1.1.7)

2.3.2. Resultados

Todos los compuestos estudiados (resumidos en la Tabla 2-12), presentan las curvas características (γ en función del log C) de sustancias tensioactivas.



a $R_1 = OC_8H_{17}$ $R_2 = H$
 $R_1' = OC_6H_{12}$ $R_2' = H$

b $R_1 = H$ $R_2 = OC_8H_{17}$
 $R_1' = H$ $R_2' = OC_6H_{12}$

Tabla 2-12. Moléculas estudiadas.

Las curvas obtenidas (γ en función del log C) para los compuestos de la figura se presentan en la sección 2.7.6.

La mayoría de las mediciones se realizaron en agua desionizada (Resistividad $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, TOC $< 4 \text{ ppb}$) (Tabla 2-13). Durante el trabajo experimental, se hizo hecho evidente que en forma general, los anómeros β son menos solubles en agua que sus homólogos con cadena grasa en posición α . La pobre solubilidad de ciertos tensioactivos (**35a** y **36b**), a pesar de tener un índice HLB próximo a 15, ha derivado en la necesidad de efectuar estas mediciones en una mezcla de agua desionizada/etilenglicol 8/2 (Tabla 2-14). Las mediciones del compuesto 36a fueron realizadas en estos dos solventes a forma de comparación (Tabla 2-15).

Los compuestos **27a** y **27b**, a pesar de tener un HLB de 12, son muy poco solubles en agua y en la mezcla de agua/etilenglicol, por lo que sus propiedades interfaciales no pudieron ser determinadas.

Las interacciones entre los tensioactivos sintetizados y la mezcla agua/etilenglicol son muy diferentes a las observadas en agua. La entalpía libre de adsorción, el pC_{20} y $(\text{CMC}/\text{C}_{20})$ de **36a** son muy disminuidos en la mezcla agua/etilenglicol 8/2. Aunque la tensión superficial inicial es menor, los compuestos se adsorben menos en la superficie. Este hecho explica el gran valor de la tensión superficial en la CMC γ_{CMC} (más de $44 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). La adsorción en superficie es diferente también. El área de la cabeza polar de **36a** es más pequeña en la mezcla que en el agua pura y consecuentemente su concentración micelar crítica aumenta. Teniendo en cuenta todas estas diferencias, el estudio de estos de estos compuestos en la mezcla agua/etilenglicol no permite tomar conclusiones fuertes sobre su eficacia tensioactiva.

Compuesto	CMC (mM)	γ_{CMC} (mN/m)	Γ_m ($10^{10} \text{ mol.cm}^{-2}$)	a_m ($\text{\AA}^2$)	$\Delta G_{\text{mic}}^\circ$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta G_{\text{ad}}^\circ$ (KJ.mol^{-1})	pC_{20}	CMC / C_{20}	HLB
10a	13,1 ± 1,8	29,5 ± 0,7	6,3 ± 0,5	26,4 ± 2,0	-20,7 ± 0,3	-27,6 ± 0,4	2,53 ± 0,07	4,5 ± 0,6	11,7
10b	15,6 ± 1,5	31,3 ± 0,7	8,6 ± 0,9	19,3 ± 2,0	-20,3 ± 0,2	-25,1 ± 0,3	2,25 ± 0,03	2,7 ± 0,3	
15a	103,1 ± 19,3	37,7 ± 0,7	4,3 ± 0,2	38,4 ± 1,9	-15,6 ± 0,5	-23,7 ± 0,3	1,60 ± 0,03	4,1 ± 0,7	13,4
18a	33,1 ± 3,3	35,6 ± 0,7	4,1 ± 0,2	40,4 ± 1,8	-18,4 ± 0,3	-27,5 ± 0,7	2,2 ± 0,2	5,4 ± 1,6	13,4
21a	18,9 ± 3,5	36,6 ± 0,7	4,5 ± 0,3	36,9 ± 2,1	-19,8 ± 0,5	-27,8 ± 0,7	2,35 ± 0,12	4,3 ± 1,4	12,0
21b	20,6 ± 2,6	32,9 ± 0,7	6,0 ± 0,7	27,9 ± 3,2	-19,6 ± 0,3	-26,3 ± 0,4	2,27 ± 0,01	3,9 ± 0,5	
26a	70,7 ± 5,4	34,5 ± 0,7	3,6 ± 0,1	46,2 ± 1,4	-16,5 ± 0,2	-27,2 ± 0,4	2,04 ± 0,07	7,8 ± 1,4	13,7
29a	18,6 ± 3,3	34,8 ± 0,7	4,8 ± 0,4	35,0 ± 2,6	-19,8 ± 0,4	-27,8 ± 0,4	2,39 ± 0,04	4,6 ± 0,8	14,6
29b	31,7 ± 1,1	34,8 ± 0,7	11,7 ± 0,9	14,2 ± 1,1	-18,5 ± 0,1	-21,8 ± 0,1	1,77 ± 0,01	1,9 ± 0,1	
30a	13,8 ± 1,2	37,0 ± 0,7	6,4 ± 0,7	26,1 ± 1,4	-20,5 ± 0,2	-26,2 ± 0,3	2,30 ± 0,03	2,7 ± 0,3	14,9
30b	29,0 ± 1,1	34,1 ± 0,7	6,7 ± 0,7	21,1 ± 1,6	-18,7 ± 0,1	-22,3 ± 0,1	1,7 ± 0,03	1,7 ± 0,1	
33a	27,6 ± 2,6	38,4 ± 0,7	6,4 ± 0,4	25,9 ± 1,5	-18,9 ± 0,2	-24,2 ± 0,6	1,95 ± 0,09	2,5 ± 0,3	14,8
33b	33,4 ± 1,5	38,4 ± 0,7	4,8 ± 0,1	34,4 ± 0,8	-18,4 ± 0,1	-25,5 ± 0,3	1,99 ± 0,05	3,3 ± 0,2	
34a	25,4 ± 7,5	32,7 ± 0,7	7,6 ± 0,8	21,8 ± 2,2	-19,0 ± 0,7	-24,3 ± 0,6	2,06 ± 0,09	2,9 ± 0,9	14,4
34b	35,3 ± 2,1	39,8 ± 0,7	5,5 ± 2,02	30,5 ± 1,4	-18,3 ± 0,2	-24,3 ± 0,2	1,87 ± 0,07	2,6 ± 0,2	
36a	31,1 ± 3,5	40,5 ± 0,7	4,3 ± 0,3	38,7 ± 2,4	-18,6 ± 0,3	-26,1 ± 0,4	2,01 ± 0,05	3,2 ± 0,4	14,7
39a	24,7 ± 3,2	41,2 ± 0,7	5,2 ± 0,3	31,7 ± 2,8	-19,1 ± 0,3	-25,2 ± 0,6	1,99 ± 0,09	2,4 ± 0,6	13,7
40a	1,1 ± 0,1	39,1 ± 0,7	7,5 ± 0,5	22,2 ± 1,4	-26,8 ± 0,2	-31,3 ± 0,5	3,27 ± 0,08	2,1 ± 0,4	12,6
44a	23,5 ± 2,1	41,3 ± 0,7	5,5 ± 0,5	30,3 ± 2,5	-19,3 ± 0,2	-25,0 ± 0,3	2,0 ± 0,02	2,3 ± 0,2	15,0

Tabla 2-13. Propiedades interfaciales de los compuestos sintetizados en agua.

Compuesto	CMC (mM)	γ_{CMC} (mN/m)	Γ_m ($10^{10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)	a_m ($\text{\AA}^2$)	$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ (KJ.mol $^{-1}$)	$\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}$ (KJ.mol $^{-1}$)	pC ₂₀	CMC / C ₂₀	HLB
35a	25,1 ± 3,6	45,4 ± 0,7	17 ± 2	10,1 ± 1,2	-19,09 ± 0,35	-20,4 ± 0,2	1,62 ± 0,01	1,1 ± 0,2	15,1
36a	29,9 ± 0,4	46,2 ± 0,7	4,99 ± 0,04	33,3 ± 0,3	-18,7 ± 0,1	-22,9 ± 0,1	1,57 ± 0,01	1,1 ± 0,1	14,7
36b	29,7 ± 5,1	44,8 ± 0,7	6,7 ± 0,7	24,9 ± 2,6	-18,7 ± 0,4	-22,1 ± 0,4	1,6 ± 0,03	1,2 ± 0,2	

Tabla 2-14. Propiedades interfaciales de los compuestos 35, 36a y 36b en una mezcla agua/etilenglicol.

Solvente	CMC (mM)	γ_{CMC} (mN/m)	Γ_m ($10^{10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)	a_m ($\text{\AA}^2$)	$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ (KJ.mol $^{-1}$)	$\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}$ (KJ.mol $^{-1}$)	pC ₂₀	CMC / C ₂₀
Agua	31,1 ± 3,5	40,5 ± 0,7	4,29 ± 0,26	38,7 ± 2,4	-18,6 ± 0,3	-26,1 ± 0,4	2,01 ± 0,05	3,2 ± 0,4
Agua / etilenglicol 8/2	29,9 ± 0,4	46,2 ± 0,7	4,99 ± 0,04	33,3 ± 0,3	-18,7 ± 0,1	-22,9 ± 0,1	1,57 ± 0,01	1,1 ± 0,1

Tabla 2-15. Propiedades interfaciales del compuesto 36a en los solventes utilizados.

2.3.2.1. *Concentración Micelar Crítica*

La CMC de los compuestos **15b**, **26b** y **35b** no pudo ser determinada. Para los compuestos **15b** y **26b** los gráficos presentaban fluctuaciones muy grandes por lo que no pudieron ajustarse adecuadamente las rectas, en el caso del **26b** sin embargo su CMC es apreciablemente alta (cerca a los 150 mM). El compuesto **35b** la medición efectuada en etilenglicol/agua 8/2 a una concentración máxima de 32 mM no condujo cambios en las pendientes de las gráficas por lo que se interpreta que su CMC es mayor a este valor.

La CMC de los derivados de glucósidos de octilo está comprendida entre 13 et 36 mM. Los que son valores lógicos para tensioactivos derivados de monosacáridos. La CMC del octil-*O*-glucopiranosido ha sido evaluada en 10,0 mM [73]. Los tensioactivos más sencillos sintetizados en este trabajo (**10a**, **10b**, **29a**, **30a**) presentan una CMC del mismo orden, pero ligeramente superiores. La incorporación de una función quelante aumenta la hidrofiliidad de la cabeza polar (aumentando el valor HLB), y consecuentemente causa un aumento en la CMC [74]. Los compuestos que poseen funciones quelantes mas hidrofílicas, son en general aquellos con CMC más alta. Conforme a la literatura [75], la CMC de los anómeros α es inferior a la de los compuestos β .

A medida que el número de carbonos de la cadena alquílica disminuye, se observa un marcado aumento en la CMC. Los compuestos derivados de hexilo (**15a** y **26a**) tienen una CMC muy alta (superior a 70 mM). La eficacia de los tensioactivos es reducida consecuentemente por una disminución en el largo de la cadena alquílica [75], hecho que podría comprometer la flotación. El compuesto gemini **40a**, tiene una CMC pequeña (1,1 mM).

2.3.2.2. *Reducción de la tensión superficial*

Varios parámetros permiten evaluar la eficacia de los tensioactivos para reducir la tensión superficial. La tensión superficial límite (γ_{CMC}) traduce la capacidad del tensioactivo de disminuir las tensiones de superficie, ya que se trata del valor mínimo que la tensión superficial alcanza. El pC_{20} traduce la capacidad del tensioactivo de reducir rápidamente la tensión superficial, este parámetro es importante a la hora de la formación de espuma. Es un hecho conocido, que una rápida adsorción de los tensioactivos en superficie mejora la formación de las espumas [76].

Las pC_{20} de los derivados de glucósidos de octilo presentan valores comprendidos entre 1,5 y 2,5. Como tensioactivos derivados de monosacáridos, presentan valores elevados de CMC y consecuentemente un valor de pC_{20} bajo. El compuesto **10a** es un buen reductor de la tensión superficial. El mismo, posee una pC_{20} superior a 2.5 y una baja γ_{CMC} . Es de esta forma, uno de los tensioactivos sintetizados más eficaces. Los tensioactivos con valores de pC_{20} superiores 2 (**10a**, **10b**, **18a**, **21a**, **21b**, **26a**, **29a**, **30a**, **34a**, **36a**, **40a** y **44a**) disminuyen rápidamente la tensión superficial. Por otro lado, la mayoría de los compuestos, tiene una γ_{CMC} comprendida e entre 30 mN.m⁻¹ y 40 mN.m⁻¹. Aun si la disminución es un poco menos eficiente, estos valores parecen suficientes para conceder buenas propiedades espumantes.

La utilización de tensioactivos teniendo como parte hidrofóbica una cadena de 6 átomos de carbono, permite obtener tensioactivos muy solubles en agua. Sin embargo, su eficacia es muy reducida. El ácidos hexilglucurónicos **15a** tiene una pC_{20} pequeña (1,6) y un γ_{CMC} relativamente grande. Esto hace suponer que su capacidad espumante será baja. La pC_{20} del

compuesto **26a**, también derivado de hexanol, es del orden de 2, y presumiblemente no tendrá gran capacidad espumante. Sin embargo, su γ_{CMC} es baja (34,5 mN.m⁻¹), lo que podría favorecer la estabilidad de la espuma una vez formada.

2.3.2.3. *Fenómenos de adsorción y micelización*

La capacidad de los tensioactivos de adsorberse en la interfase aire/agua y de formar una monocapa es esencial para la estabilización de la espuma [76]. Los valores obtenidos para la entalpía libre de adsorción $\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}$ son negativos. La adsorción es consecuentemente espontánea y los valores obtenidos son importantes (en el orden - 20 a - 30 KJ.mol⁻¹). Los menores valores se encuentran para los compuestos **21a** y **29a**, lo que hace suponer que serán buenos espumantes.

Independientemente del largo de la cadena alquílica, la configuración de la cadena grasa y la función quelante adicionada, los valores están comprendidos entre -28 y -21 KJ.mol⁻¹ para las mediciones efectuadas en agua.

Es más difícil de distinguir el efecto de la longitud de la cadena carbonada, los compuestos **21a** y **26a** con diferente número de átomos de carbono en la porción hidrofóbica, presentan una $\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}$ muy próxima, -27,8 KJ.mol⁻¹ y -27,2 KJ.mol⁻¹ respectivamente.

Lo mismo ocurre para la naturaleza de la función quelante. La $\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}$ del ácido hidroxámico **21a** (-27,8 KJ.mol⁻¹) es próxima a la del ácido carboxílico **10a** (-27,6 KJ.mol⁻¹), sin embargo, la $\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}$ del ácido hidroxámico **26a** (-27,2 KJ.mol⁻¹) es mayor que aquella del ácido carboxílico **15a** (-23,7 KJ.mol⁻¹).

La configuración del carbono anomérico parecería tener una ligera influencia. En general, el anómero α tiene una $\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}$ inferior. El tensioactivo gemini, presenta características marcadamente diferentes.

Los valores de concentración superficial Γ_m , hallados para nuestros compuestos están comprendidos entre 4.10¹⁰ mol.cm⁻² y 10.10¹⁰ mol.cm⁻². Un valor anormalmente alto es el obtenido para el compuesto **29b**. De esta forma, las superficies son relativamente ricas en tensioactivos, provocando la reducción de la tensión superficial del agua y factibilidad para la formación de espuma. Los valores más pequeños de Γ_m corresponden generalmente a los tensioactivos con un área de la cabeza polar a_m relativamente grande (**10a**, **15a**, **18a**, **21a**, **21b**, **26a**, **29a**, **33b**, **36a** y **39a**). Las funciones quelantes no son demasiado voluminosas (sobre todo en los casos de **10a**, de **15a** y de **26a**), este alto valor de a_m es probablemente debido a las repulsiones cabeza-cabeza. El compuesto **18a** presenta una cabeza polar particularmente voluminosa (40,4 Å²) y una concentración Γ_m relativamente pequeña (4,1.10¹⁰ mol.cm⁻²), lo que podría deberse a la naturaleza de la función quelante que posee. Con respecto al compuesto **44a**, el altísimo valor de a_m es probablemente debido al volumen de su función quelante, en efecto el grupos N ^{α} ,N ^{α} -bis(carboximetil)lisina es uno de los más grandes acoplados, su concentración superficial (5,5.10¹⁰ mol.cm⁻²) hace suponer la no existencia de fuerzas repulsivas importantes entre sus cabezas polares.

Las entalpías libres de micelización $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ son negativas. Los tensioactivos tienden a formar micelas espontáneamente. Para los derivados de glucósido de octilo, los valores son del mismo orden (entre -21 y -18 KJ.mol⁻¹). Para los compuestos derivados de hexanol, la entalpía de micelización es mayor (entre -17 y -15 KJ.mol⁻¹). De esta forma se evidencia que el largo de

la cadena alquílica juega un importante rol en el proceso de micelización. La adición de una segunda unidad de glucósido de octilo tiene también influencia, compuesto **40a** con una ΔG°_{mic} de $-26,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$, muy baja en comparación con los tensioactivos derivados de monosacáridos.

La micelización y la adsorción en superficie son espontáneas simultáneamente. Sin embargo la adsorción en superficie es el fenómeno preponderante. Para todos los compuestos estudiados, la entalpia libre de adsorción es mayor a la de micelización ΔG°_{mic} y los valores del factor (CMC/ C_{20}) para el agua pura son mayormente superiores a dos. Los tensioactivos se adsorben de esta manera preferencialmente en la superficie. Esta característica es una ventaja para la formación de espumas, debido a que la presencia masiva de tensioactivos en la superficie aire / líquido es determinante para la estabilidad de la espuma [76]. El compuesto **21b** tiene un valor (CMC/ pC_{20}) de 3.9 y los productos **10a**, **15a**, **21a** y **29a** tienen un valor comprendido entre 4 y 5. La adsorción en superficie es consecuentemente importante y más favorable que la formación de espuma. El compuesto **18a** tienen un valor (CMC/ C_{20}) muy alto, pudiendo esperarse que se un muy buen espumante. Como para ΔG°_{ad} , la cabeza de cadena alquílica y la naturaleza de la función quelante no parecen tener una gran influencia en el valor del factor (CMC/ C_{20}). Sin embargo, en la mayoría de los compuestos α poseen un valor más alto que sus anómeros.

2.3.2.4. *Tensioactividad y espumabilidad*

Todos los compuestos sintetizados exhiben propiedades tensioactivas. Reducen apreciablemente la tensión superficial del agua y presentan una CMC bien definida. Las diferentes propiedades interfaciales, como la pC_{20} , muestran que estos compuestos tienen buenas aptitudes espumantes. Disminuyen rápidamente la tensión superficial, y se adsorben preferentemente en la superficie aire / agua. Su valor HLB, comprendido entre 11 y 15, los evidencia aptos para los ensayos de flotación [77].

El estudio de las propiedades interfaciales permitió caracterizar los tensioactivos y demostrar su aptitud para ser usados en flotación. De todos los productos sintetizados, los potencialmente más eficaces son los compuestos **10a**, **10b**, **21a**, **21b**, **29a**, **30a**, **36a** y **39a**, dado que presentan a la vez, buenas propiedades tensioactivas y espumantes.

2.4. Ensayos de flotación:

Con el fin de estimar la capacidad de extracción (CE) (Ecuación 2-23) de los tensioactivos sintetizados, se efectuaron ensayos de flotación con los siguientes iones metálicos: Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y As^{3+} .

2.4.1. Métodos

Los ensayos de flotación se realizaron aplicando el siguiente protocolo: 4 mL de una solución conteniendo el metal estudiado a una concentración de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ y el tensioactivo a $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (5 equivalentes) es colocada en la columna de flotación (Figura 2-74). El flujo de aire puede interrumpirse y regularse mediante un robinete.

La columna de flotación está construida a partir de un tubo de vidrio de 1 cm de diámetro interno, conectado a una bomba de aire comprimido por su parte inferior. La columna contiene un vidrio fritado inmediatamente por encima del robinete, el cual cumple la función de dispersar en pequeñas burbujas el aire introducido, 13 cm por encima de la frita se



sitúa una salida que permite recuperar la espuma generada.

Figura 2-74. Equipo de flotación.

La flotación se realiza durante diez minutos, por un lado debido a que el volumen es pequeño y por otro para poder comparar la eficiencia de los diferentes compuestos.

Cada experiencia es repetida por triplicado. La espuma formada es recuperada en vaso de precipitado mediante el brazo colector.

La determinación cuantitativa de la espumabilidad demandaría una gran cantidad de producto, por lo que, durante el desarrollo de la experiencia, la calidad de la espuma es evaluada con un escala arbitraria. La escala de a 0 (muy mala) a 4 (excelente) y las puntuaciones son asignadas tanto para la formación de espuma como para su estabilidad.

Luego de la experiencia, el líquido proveniente de la espuma y el líquido residual son analizados por espectroscopia atómica para la determinación de la concentración de los iones metálicos.

2.4.2. Coeficientes de extracción

La cuantificación se realizó por ICP-OES. Es conocido el hecho de que los tensioactivos provocan una variación en la distribución del tamaño de gota durante una nebulización, por lo que suelen causar interferencias físicas en espectroscopia atómica. Para solucionar este inconveniente en todas las determinaciones se incluyó un estándar interno de Itrio (Sección 2.7.9).

El coeficiente de extracción CE se calcula según la Ecuación 2-23, los resultados obtenidos para los metales ensayados se resumen en la Tabla 2-16.

$$CE = \frac{C_{metal} \text{ Espuma}}{C_{metal} \text{ Liquido}}$$

Ecuación 2-23. Cálculo de los coeficientes de extracción. ($C_{metal} \text{ Espuma}$) es la concentración del metal en el líquido resultante de la espuma y ($C_{metal} \text{ Líquido}$) es la concentración del metal en el líquido residual.

	Fe ³⁺			Cu ²⁺			Cr ³⁺			Cd ²⁺			Ni ²⁺			Zn ²⁺			As ³⁺		
	N1	N2	CE	N1	N2	CE	N1	N2	CE	N1	N2	CE	N1	N2	CE	N1	N2	CE	N1	N2	CE
10a	1	1	1,22 ± 0,02	2	2	1,00 ± 0,09	2	2	0,98 ± 0,05	2	2	1,00 ± 0,02	2	2	0,86 ± 0,05	2	2	0,9 ± 0,1	No realizada		
10b	0	0	0,9 ± 0,2	0	0	0,70 ± 0,03	1	0	0,3 ± 0,2	1	1	1,01 ± 0,05	1	1	0,95 ± 0,07	1	0	0,92 ± 0,08			
21a	3	3	2,3 ± 0,1	2	2	2,4 ± 0,2	2	2	0,84 ± 0,06	2	2	0,98 ± 0,06	2	2	1,02 ± 0,04	2	2	1,03 ± 0,05	3	3	1,6 ± 0,1
21b	4	4	3,2 ± 0,2	2	1	1,6 ± 0,2	2	2	1,12 ± 0,04	2	2	1,10 ± 0,04	2	1	1,11 ± 0,04	2	1	1,1 ± 0,1	4	3	2,1 ± 0,1
29a	3	3	2,7 ± 0,3	2	1	1,02 ± 0,08	2	1	1,0 ± 0,1	2	2	1,04 ± 0,05	2	2	1,13 ± 0,06	2	2	1,09 ± 0,08	2	2+	1,6 ± 0,2
29b	3	2	1,7 ± 0,2	3	2	1,31 ± 0,06	2	1	1,03 ± 0,06	1	1	1,02 ± 0,01	3	2	1,00 ± 0,09	2	1	1,1 ± 0,1	2	2	1,4 ± 0,1
30a	3	2	1,8 ± 0,2	1	1	1,02 ± 0,04	1	1	1,09 ± 0,07	1	1	1,00 ± 0,06	2	2	1,1 ± 0,1	2	1	1,1 ± 0,1	2	2	1,0 ± 0,1
30b	3	2	2,1 ± 0,3	2	2	1,12 ± 0,08	2	2	1,0 ± 0,1	1	1	1,03 ± 0,07	2	2	1,1 ± 0,1	2	1	1,22 ± 0,08	2	2	1,0 ± 0,2
33a	3	3	2,2 ± 0,1	2	1	1,10 ± 0,09	1	1	1,0 ± 0,1	3	2	1,03 ± 0,07	3	3	1,05 ± 0,08	2	2	0,84 ± 0,08	2	2+	1,2 ± 0,1
34a	2	2	1,8 ± 0,3	2	2	0,99 ± 0,07	2	2	1,03 ± 0,05	2	1	1,01 ± 0,04	3	2	1,15 ± 0,09	2	1	1,0 ± 0,1	2	2	1,72 ± 0,07
34b	1	0	1,00 ± 0,06	0	0	1,11 ± 0,02	0	0	n.d.	0	0	n.d.	0	0	n.d.	1	1	1,0 ± 0,1	0	0	n.d.
35a	2	2	1,8 ± 0,1	1	1	1,00 ± 0,04	1	1	1,11 ± 0,06	2	1	0,97 ± 0,03	2	2	1,3 ± 0,1	2	1	1,06 ± 0,07	2	2	1,2 ± 0,1
36a	3	3	2,0 ± 0,2	1	2	1,0 ± 0,1	2	2	1,09 ± 0,06	1	1	1,00 ± 0,01	2	2	1,1 ± 0,1	2	1	1,0 ± 0,1	2	2	1,03 ± 0,4
36b	3	3	1,20 ± 0,02	0	0	1,05 ± 0,08	2	2	1,1 ± 0,1	1	1	1,09 ± 0,02	2	2	1,1 ± 0,1	2	1	1,01 ± 0,08	2	2	1,1 ± 0,1

Tabla 2-16. Capacidad de extracción de iones metálicos de los compuestos sintetizados.

N1: Nota atribuida a la formación de la espuma.

N2: Nota atribuida a la estabilidad de la espuma.

n.d.: no determinada.

2.4.2.1. Ácidos carboxílicos 10a y 10b

La Figura 2-75 esquematiza los resultados obtenidos. En líneas generales los resultados son bastante pobres.

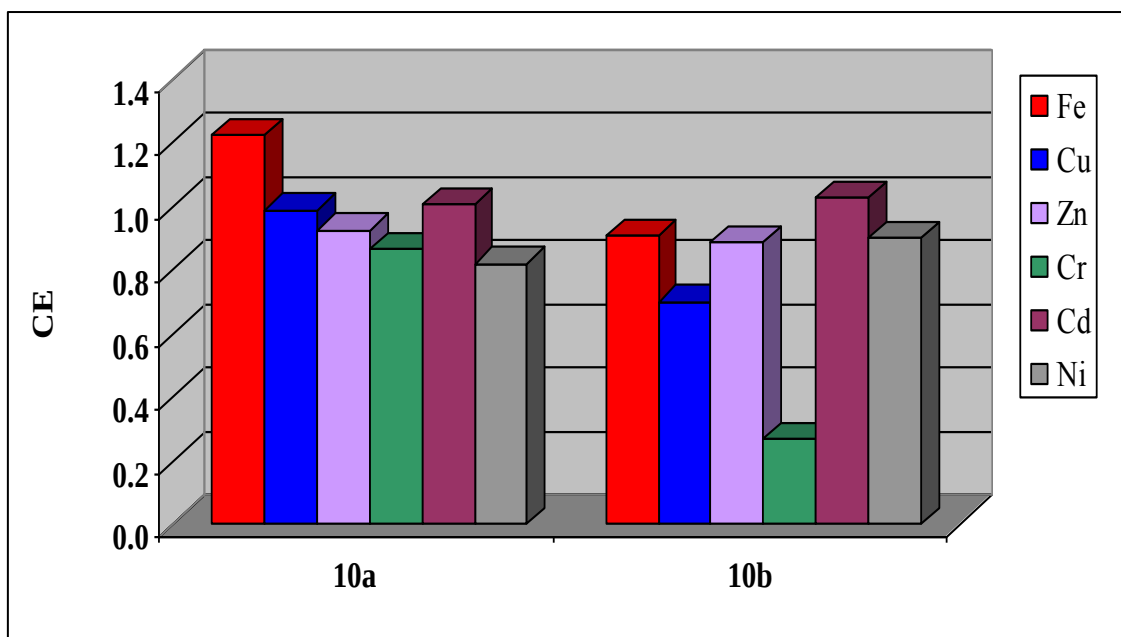


Figura 2-75. CE obtenidos con los compuestos carboxílicos 10a y 10b.

Observando las notas asignadas a la calidad de la espuma durante los ensayos de flotación (Tabla 2-16), se evidencia que estos compuestos no son buenos espumantes en presencia de sales metálicas, especialmente el compuesto **10b**. Así mismo puede corroborarse que todos los CE para este compuesto son inferiores a 1,0. La dificultad para espumar en presencia de los iones estudiados explica en gran parte los malos resultados obtenidos. Para la flotación es necesario contar tensioactivos capaces de producir espuma en presencia de iones metálicos.

2.4.2.2. Ácidos hidroxámicos 21a y 21b

Las extracciones de Fe^{3+} , Cu^{2+} y As^{3+} son muy eficaces (Figura 2-76). Particularmente para el compuesto **21a** con un CE para Cu^{2+} es de 2,4 y el compuesto **21b** con un CE de 3,2 para Fe^{3+} . La sustitución del ácido carboxílico en posición 6 por una ácido hidroxámico permite la obtención de buenas propiedades quelantes. Esta mejora, es comprendida debido a las buenas propiedades quelantes de estos compuestos [78, 79], sobre todo con Fe^{3+} .

Con la excepción de Cu^{2+} , el anómero β es más eficaz que el anómero α . Cosa muy notoria con Fe^{3+} . En este último caso, el CE es de 3,2 con el compuesto **21b**, y de 2,3 con el **21a**. Siendo los valores de pC_{20} son muy próximos, **21b** que tiene una γ_{CMC} y una a_m más bajas, debe formar una espuma más estable, mejorando de esta forma la capacidad de extracción de los iones metálicos. En lo que concierne al Cu^{2+} , los resultados contrarios hacen suponer la formación de un compuesto de coordinación más lábil con el compuesto **21b**, compensando su mejores propiedades espumantes de forma disminuir su eficiencia de extracción.

Contrariamente, con los otros cationes (Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), el CE es próximo o igual a 1 con ambos compuestos. Vale mencionar que la estabilidad de la espuma formada con estos

cationes y el compuesto **21b** es muy pobre (nota asignada 1). Así mismo, es posible que los pobres resultados se deban a una débil complejación con estos metales.

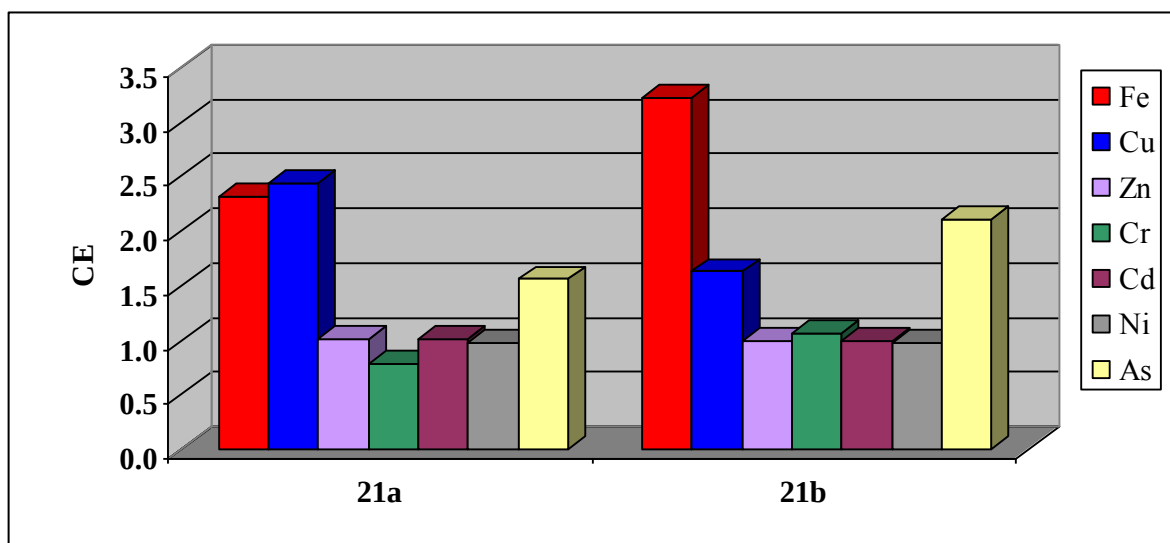


Figura 2-76. CE de los ácidos hidroxámicos.

Los resultados obtenidos, no permiten analizar fácilmente la relación entre CE y las propiedades interfaciales de los tensioactivos (principalmente pC_{20} et γ_{CMC}). La naturaleza del catión utilizado, así como el tipo de función quelante y la eficiencia del tensioactivo tienen un rol importante en la formación de la espuma y consecuentemente en la recuperación del metal. Si la espuma formada en presencia del catión, es abundante y estable, el CE es generalmente elevado. Por ejemplo en el caso del compuesto **21b** la formación de espuma es muy buena en presencia de Fe^{3+} y por lo tanto su CE es elevada, mientras que en presencia de Zn^{2+} la formación de espuma es muy pobre y su CE es baja.

2.4.2.2.1. Efecto sinergista de los anómeros **21a** y **21b**

Los compuestos **21a** y **21b** son muy eficaces para la extracción de Fe^{3+} .

La espuma formada durante los ensayos de flotación fue abundante y estable (Tabla 2-16), permitiendo una buena recuperación del catión.

Se realizaron ensayos de flotación entre Fe^{3+} y la mezcla racémica de **21a** y **21b**, cuya síntesis se describe en el punto 2.2.4.2.3. La relación tensioactivo / catión se mantuvo en un valor de 5. La Figura 2-77 muestra los resultados obtenidos con los compuestos puros y con la mezcla anómérica.

Como puede apreciarse la mezcla es más eficaz que los anómeros separados. Estos resultados sugieren un efecto sinérgico entre los anómeros que mejoran la extracción del catión Fe^{3+} , siendo probable que la mezcla de 2 compuestos con distinta configuración anómérica favorezca la adsorción en superficie de compuesto de coordinación entre el Fe^{3+} y el tensioactivo. De esta manera, resulta conveniente utilizar los tensioactivos como mezcla, ya que por un lado su eficiencia es mejor y por otro su síntesis y purificación son más sencillas.

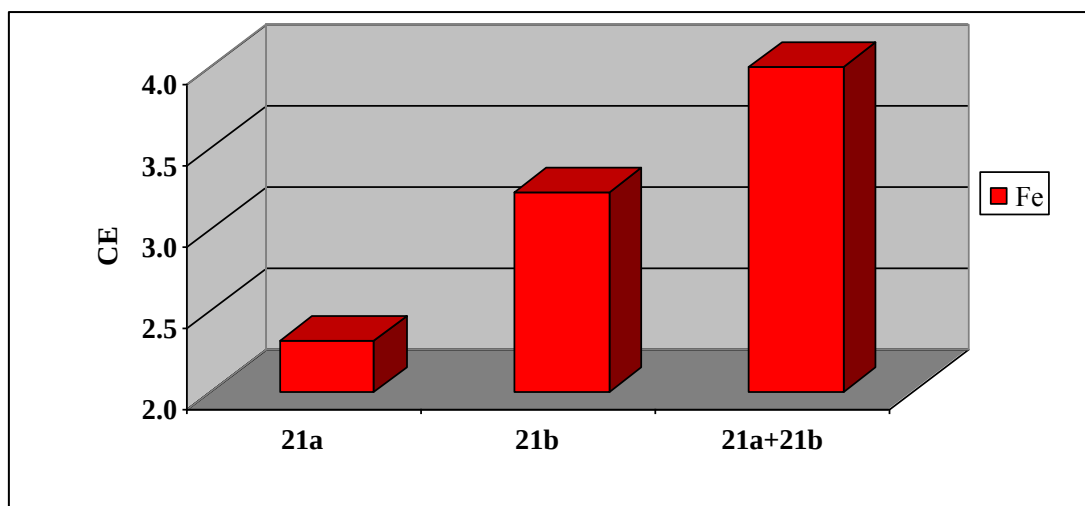


Figura 2-77. Flotación de Fe^{3+} acon los ácidos hidroxiámicos.

2.4.2.2.2. Efecto del pH en la eficiencia de extracción de Fe(III) con los ácidos hidroxiámicos

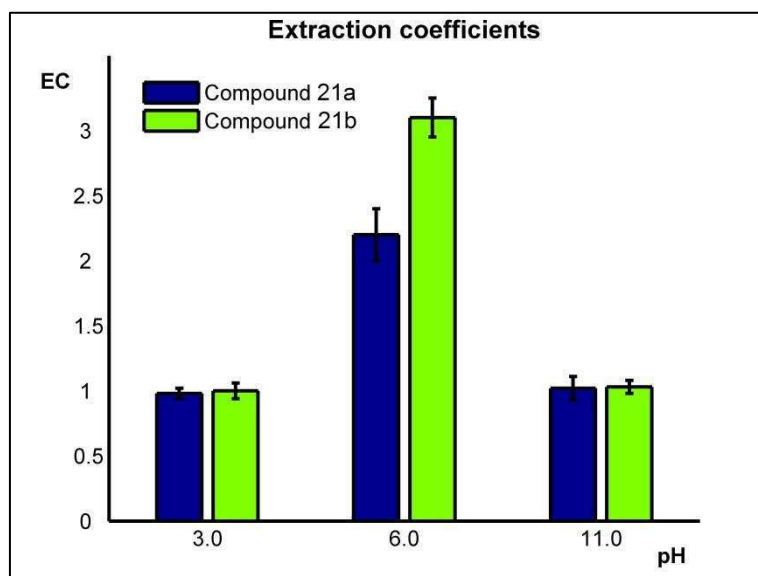


Figura 2-78. Coeficientes de extracción de Fe^{3+} utilizando los compuestos 21a y 21b a diferentes pH.

La eficiencia de remoción de los metales es altamente influenciada por las condiciones operativas, el pH es dentro de estos factores un parámetro significativo, ya que determina la naturaleza iónica o neutra tanto del ligando como de las especies metálicas. De esta forma podría tener influencia en la formación de los complejos metálicos y su posterior separación.

Por este motivo, se evaluaron los coeficientes de extracción para la diada **21a** – Fe^{+3} y **21b** – Fe^{+3} , en 3 rangos de pH distintos. Los resultados se presentan en la Figura 2-78, observándose una significativa mejora de la extracción a $\text{pH}=6$, en comparación con valores más extremos.

2.4.2.3. Derivados de la glicina

En este caso, los valores de CE (Figura 2-79) dependen fuertemente de la espumabilidad en presencia de los cationes metálicos. El compuesto **29a** es particularmente eficaz para la extracción de Fe^{3+} ($\text{CE}=2,7$) y As^{3+} ($\text{CE}=1,6$), este compuesto fue clasificado como buen

tensioactivo en la sección precedente (Sección 2.3). Contrariamente a los ácidos hidroxámicos **21a** y **21b**, es el anómero α el que generalmente se revela más eficiente.

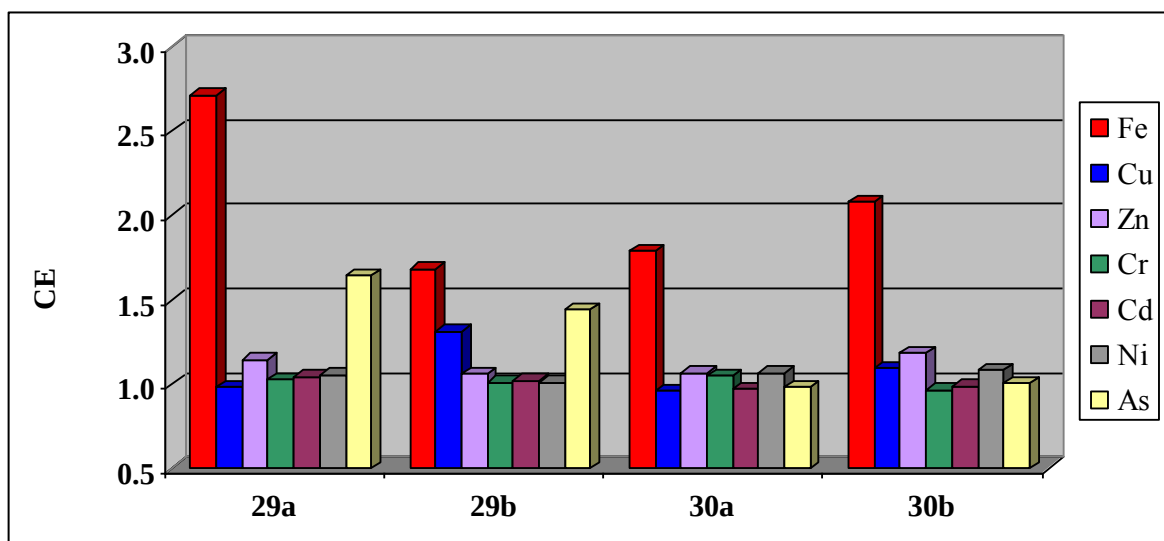


Figura 2-79. CE de los derivados de glicina.

Con la excepción del Fe^{3+} para el compuesto **30b**, la CE no se ve aumentada por la incorporación de la función ácido hidroxámico. Los compuesto ácidos hidroxámicos son muy selectivos en la extracción del ion férrico. Cualquiera sea el compuesto analizado, la extracción de Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} no parece posible.

2.4.2.4. Derivados de los ácidos aspártico y glutámico

Los CE para estos compuestos son resumidos en la Figura 2-80. Al igual que en el caso de la glicina, los compuestos **33-36** son selectivos. **33a** extrae de manera eficaz relativamente el Fe^{3+} mientras que **34a** extrae fuertemente Fe^{3+} y As^{3+} . Con la excepción de As^{3+} , el CE no es notoriamente incrementado por la elongación de la cadena que conecta las dos funciones quelantes. Más aun, en el caso de Fe^{3+} , CE es disminuido por el pasaje de aspártico a glutámico en sus anómeros α (**33a** y **34a** respectivamente), a pesar de ser este último un tensioactivo más eficaz.

Independientemente del catión estudiado, el compuesto **34b** presenta propiedades espumantes muy pobres y consecuentemente su CE son bajas. En muchos casos el ensayo no ha podido realizarse por la no formación de espuma. Tanto la CMC como la γ_{CMC} de este compuesto son relativamente elevadas y la pC_{20} es algo baja, cosa que hacía prever pobres propiedades espumantes. Por las mismas razones, el compuesto **36b** es también poco eficaz para la extracción. Las experiencias con el compuesto **33b** no pudieron realizarse debido a las pésimas propiedades espumantes.

Al igual que en lo observado previamente, la sustitución de los ácidos carboxílicos por ácidos hidroxámicos no mejora la extracción, o lo hace levemente. Solo una ligera mejora de extracción en los casos de Ni^{2+} y Cr^{3+} es observada. Aun si la extracción de Fe^{3+} es importante, queda por debajo de los otros compuestos utilizados. Sin embargo, contrariamente a lo observado previamente con los compuestos **33a** y **34a**, la CE para Fe^{3+} es levemente aumentada por una elongación de la cadena.

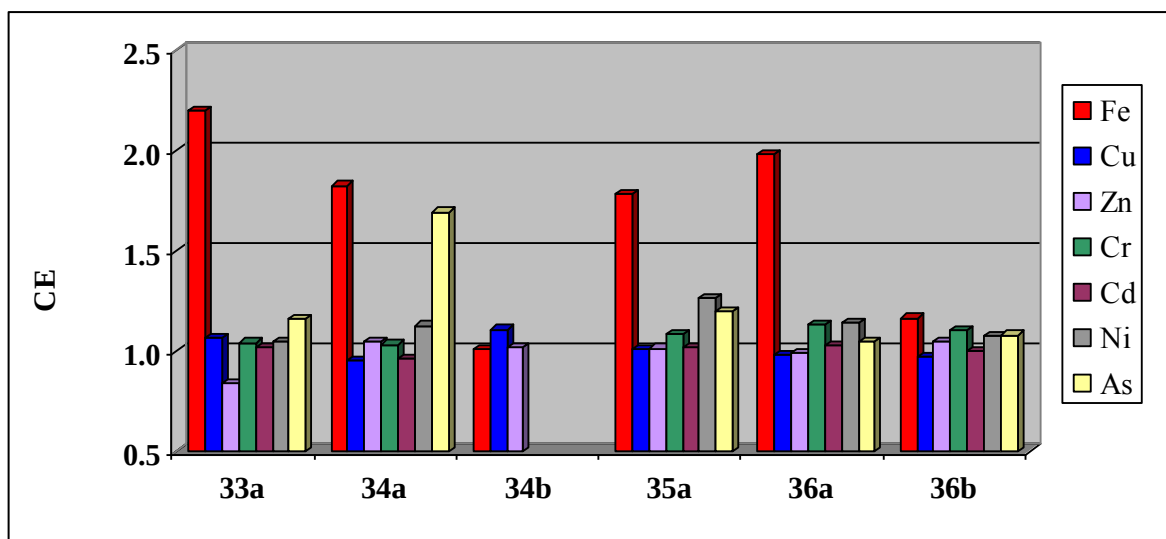


Figura 2-80. CE de los derivados del ácido aspártico y del ácido glutámico.

Para todos los compuestos empleados derivados de α -aa ácidos, los CE para Cu^{2+} , Cr^{3+} y Zn^{2+} son próximos o iguales a 1,0.

2.4.2.5. *Efecto de la distancia del grupo funcional ácido hidroxámico al azúcar y Eventual participación de los hidroxilos secundarios*

La Figura 2-81 resume los resultados obtenidos con los compuestos **21a**, **29a**, **30a**, **33a** y **34a**.

El compuesto **21a** es uno de los más eficaces de esta serie. En el resto de los compuestos, derivados de α -aa **29-34**, con la excepción de compuesto **29a** con Fe^{3+} , todos los compuestos presentan valores de CE iguales o inferiores a los compuestos **21a** y **21b**. La adición por acoplamiento de un esqueleto de amino ácido no mejora la eficacia del tensioactivo para la recuperación de los metales.

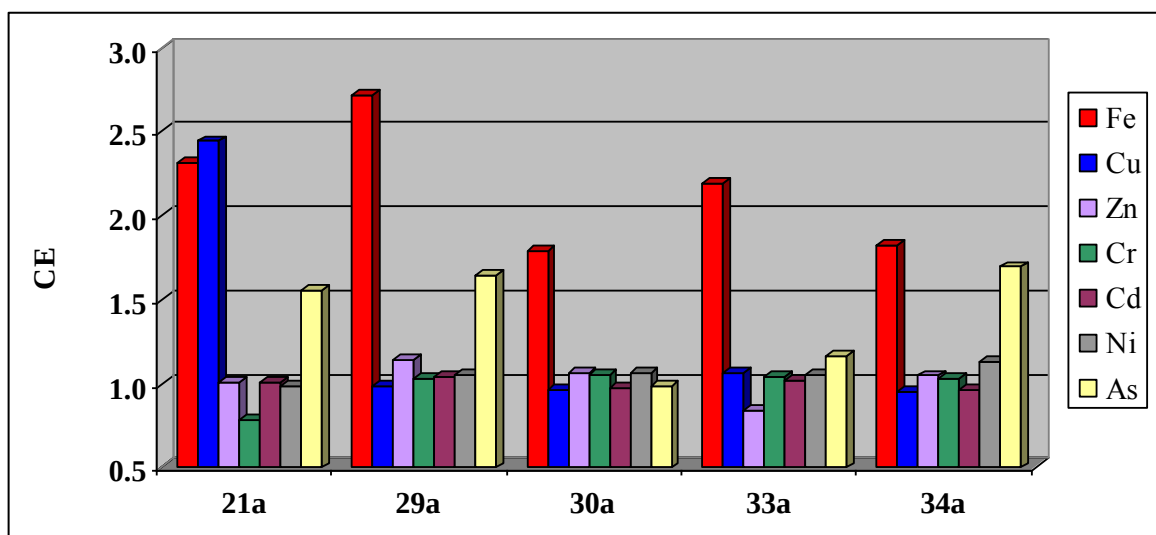


Figura 2-81. CE obtenidos con los compuestos derivados de amino ácidos.

Se observa que el alejamiento producido entre la función quelante y el anillo piranósico de la glucosa tiene un efecto ligeramente contraproducente en la recuperación de los metales.

Este hecho es también observado en la serie **33-34**. Esto sugiere la participación de los hidroxilos secundarios en la formación del compuesto de coordinación.

2.4.2.6. *Selectividad de extracción en soluciones multimetálicas*

Se realizaron experiencias de flotación utilizando el compuesto **21a** y una solución multielemento de los siguientes cationes: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Cr^{3+} , cada uno en una concentración de $8,75 \cdot 10^{-5}$ M y una concentración de tensioactivo de $1,75 \cdot 10^{-3}$ M (5 equivalentes de la suma de metales). Los resultados son resumidos en la Tabla 2-17 y comparados con los obtenidos en los casos de los metales individuales.

Catión	CE individual	CE en la mezcla
Fe^{3+}	$2,3 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
Cu^{2+}	$2,4 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$
Cd^{2+}	$0,98 \pm 0,06$	$1,2 \pm 0,1$
Cr^{3+}	$0,84 \pm 0,06$	$1,0 \pm 0,1$

Tabla 2-17. CE obtenidos para ensayos múltiple y mono elementales con el compuesto **21a**.

El compuesto **21a** extrae preferentemente Cu^{2+} de la mezcla. Su CE presenta un aumento en comparación con los datos obtenidos para los ensayos individuales. Esta exaltación se realiza en detrimento del Fe^{3+} que disminuye su CE.

Es sabido que los ácidos hidroxámicos forman complejos más estables con Fe^{3+} que con Cu^{2+} [79]. Debido a esto la mejora en la selectividad de extracción no puede justificarse por afinidad del complejo con el hidroxámico. Así mismo, el pequeño radio iónico del cobre dificulta la formación de compuestos de coordinación con el azúcar [80]. Estas observaciones sugieren que la geometría del complejo podría tener un rol importante en la forma en el aducto tensioactivo – metal se adsorbe en la interfase líquido/aire.

2.4.3. *Coefficientes de extracción de calcio*

Se estudió el coeficiente de extracción del ión Ca^{2+} . Este metal, no es un contaminante. Sin embargo, está presente en las aguas duras y causa precipitación de los jabones, incrustamientos en calderas y otros problemas.

Si los compuestos sintetizados, presentan una buena espumabilidad y detergencia en presencia de calcio y/o capacidades de extracción serían interesantes para aplicaciones en sistemas de calentamiento. Los resultados de los ensayos de extracción de calcio con los compuestos sintetizados se muestran en la Tabla 2-18.

Como se observa con los otros metales, el compuesto **34b** presenta una espumabilidad muy pobre y consecuentemente no se ha podido medir su CE con Ca^{2+} . Los compuestos **30a**, **30b**, **34a**, **35a** y **36a** no extrajeron eficazmente el Ca^{2+} y mostraron una espumabilidad media. El resto de los compuestos sintetizados presentan una mejor espumabilidad (notas asignadas como 3), tienen un buen CE para Ca^{2+} . Este estudio permite reforzar las observaciones de que es necesario una buena espumabilidad en presencia de sales metálicas a fin de obtener una buena extracción.

Compuesto	Ca ²⁺		
	N1	N2	CE
21a	3	3	1,4 ± 0,1
21b	3	3	1,22 ± 0,05
29a	3	3	1,31 ± 0,08
29b	3	3	1,39 ± 0,07
30a	2	2	0,5 ± 0,1
30b	2+	2	1,0 ± 0,1
33a	3	3	1,23 ± 0,06
34a	2	2	1,1 ± 0,1
34b	0	0	n.d.
35a	2-	2-	1,1 ± 0,1
36a	2	2	0,9 ± 0,1
36b	3	2	1,4 ± 0,1

Tabla 2-18. CE obtenidos para los diferentes compuestos sintetizados con Ca²⁺.

2.4.4. Conclusiones

La capacidad espumante del tensioactivo, depende fuertemente de la naturaleza del metal estudiado. La mayor parte de los compuestos estudiados presentan un buen poder espumante en presencia de Fe³⁺, y dicho ión es eficazmente extraído. Mientras que con Ni²⁺, el poder espumante es bajo y no se observa una extracción significativa.

Los tensioactivos más eficaces son los **21a** y **21b**, sobre todo en mezcla racémica.

Estos productos están entre los compuestos obtenidos más simples, la multiplicidad de funciones quelantes que se ensayaron introducir, no parecen mejorar la extracción. Sin embargo, se evidencia la necesidad de utilización de una función quelante apropiada, ya que los ácidos carboxílicos **10a** y **10b** no han demostrado capacidad de extracción.

2.5. Estudios de interacción de los compuestos 21a y 21b con Fe³⁺

La mayoría de los tensioactivos estudiados extraen eficazmente el Fe³⁺, particularmente los compuestos **21a** y **21b**. Por este motivo, resulta interesante realizar ensayos complementarios con estos tensioactivos y el catión férrico para indagar sobre el mecanismo de interacción entre ambos.

La capacidad de coordinación entre estos tensioactivos y el ión férrico es observable visualmente. Los complejos entre ácidos hidroxámicos y el Fe³⁺ son coloreados [81]. Durante la preparación de las experiencias de flotación, la mezcla de los tensioactivos **21** (**21a**, **21b** y **21a+21b**) y Fe³⁺ en la columna de flotación se colorea con el característico color rosa de los complejos de ácido hidroxámico e hierro. A medida que la espuma va separándose por rebase del tubo, la coloración del líquido residual va desapareciendo y el color se concentra en el líquido que queda de la fase espuma. El resultado final se muestra en la Figura 2-82, en donde se observa una coloración intensa en la fracción espuma. La interacción Fe(III)–hidroxamato

es evidenciada por una banda característica en la región UV-Vis causada por LMCT (ligand-to-metal charge-transfer) $\pi(\text{Ligando}) \rightarrow d(\text{Fe})$.



Figura 2-82. Soluciones obtenidas luego de la flotación. A la izquierda el líquido residual y a la derecha el líquido obtenido a partir de la espuma.

Teniendo en cuenta esta evidencia sobre la formación de un compuesto de coordinación entre el ión férrico y los tensioactivos con ácidos hidroxámicos y la posibilidades que ofrece la formación de un complejo coloreado, resulta interesante investigar más profundamente sobre la naturaleza de este complejo: estequiometría, valores de las constantes de formación, especiación en función del pH, valores de constantes de acidez de los ácidos hidroxámicos, etc.

Para la obtención de las constantes de formación se siguió la metodología empleada por Olivieri [82], y el programa gratuito PKFIT desarrollado por el mismo autor. Para esto se realizaron titulaciones ácido-base del sistema Fe^{3+} - ácido hidroxámico, las cuales son seguidas potenciométrica y espectrométricamente a múltiples longitudes de onda. Este procedimiento tiene como base la ecuación de Lambert-Beer Ecuación 2-24 (b).

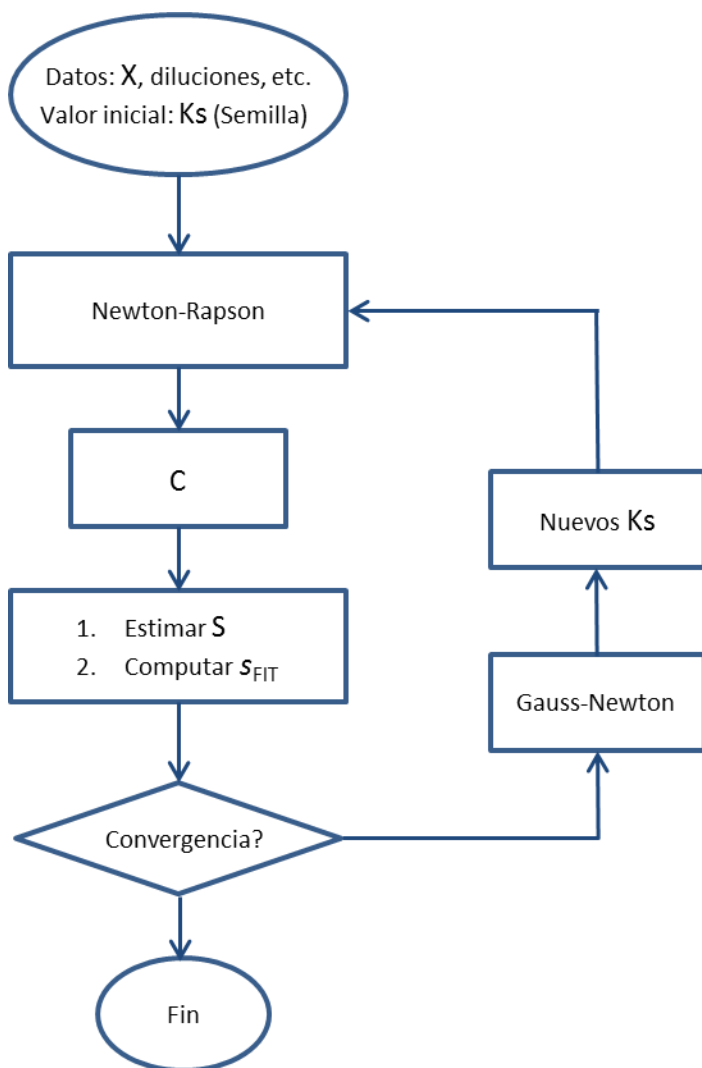
El algoritmo de cálculo se muestra en la Ecuación 2-24 y se conoce como ALS (Alternating Least Squares).

Como primer paso se calcula la matriz **C** (ec. (a)) que contiene las concentraciones de todas las especies en el equilibrio en función de los datos iniciales (diluciones, concentraciones totales de metal y ligando, etc) y un valor inicial para las constantes de equilibrio, conocido como semilla, almacenado en la matriz **K**. Este primer cálculo se realiza mediante el algoritmo de Newton-Rapson [83] sobre un sistema de ecuaciones derivadas de balances de masa y constantes de equilibrio. Con esta matriz de concentraciones, se estima la matriz **S** (ec. (c)) que contiene la absorptividades molares de cada especie a cada longitud de onda. Posteriormente mediante las ec. (d) y (e) se calcula la matriz error **E**, y con ella la desviación estándar de los residuos S_{FIT} ec (f). Cuanto más pequeño es este estimador, mejor es el ajuste de los datos experimentales. En el siguiente paso, utilizando la matriz **S** calculada, se estiman mediante un ajuste no lineal utilizando el método de Gauss-Newton [83] una nueva matriz **K**, con constantes de equilibrio refinadas. El proceso se repite hasta la convergencia de S_{FIT} .

La matriz de absorbancia **X** fue suavizada mediante el filtro de Savitzky-Golay [84] (11 puntos) previo a la aplicación de ALS.

El arreglo experimental se muestra en la Figura 2-83, un vaso de precipitado bajo agitación constante es utilizado como un reactor “batch”. En el seno de la solución se posiciona un electrodo de pH monobastón con indicador de temperatura, conectado a un potenciómetro (Hanna pH210). Utilizando una bomba peristáltica en constante

funcionamiento (Gilson MinPulse3) se hace circular el líquido del reactor por una celda de flujo (Hellma quartz cell) colocada en un espectrómetro UV-Vis equipado con detector de fotodiodos el cual permite registrar todo el espectro en forma continua, el líquido completa el circuito volviendo al vaso de precipitados. Las conexiones se realizaron con tubo de PTFE de 1/16" OD y 0.75 mm ID, el volumen muerto del sistema se mantuvo por debajo de los 500 μL .



$$\mathbf{C} = \mathbf{f}(\mathbf{K}, \text{datos iniciales}) \quad (\text{a})$$

$\mathbf{C}$ matriz de concentraciones $\in \mathbb{R}^{I \times N}$ siendo $\mathbf{N}$ las especies en el equilibrio e $\mathbf{I}$ el nro de puntos en la titulación. $\mathbf{K}$ es la matriz con las constantes de equilibrio $\in \mathbb{R}^{I \times N}$

$$\mathbf{X} = \mathbf{S} \mathbf{C}^T + \mathbf{E} \quad (\text{b})$$

$\mathbf{X}$ matriz de absorbancias $\in \mathbb{R}^{J \times I}$ donde $\mathbf{J}$ es el número de longitudes de onda, $\mathbf{E}$ es la matriz conteniendo los errores y $\mathbf{S}$ es la matriz de las absorptividades molares $\in \mathbb{R}^{J \times N}$.

$$\mathbf{X} \mathbf{C} (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} = \mathbf{S} \quad (\text{c})$$

$$\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{S} \mathbf{C}^T \quad (\text{d})$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{X} - \hat{\mathbf{X}} \quad (\text{e})$$

$$S_{\text{FIT}} = \left(\frac{\sum_j \sum_i (E_{ji})^2}{IJ - P} \right)^{1/2} \quad (\text{f})$$

S_{FIT} es la desviación estándar de los residuos. $\mathbf{P}$ es el número de constantes de equilibrio

Ecuación 2-24. Algoritmo utilizado para el cálculo de las constantes de equilibrio termodinámicas y las absorptividades molares de todas las especies involucradas en el equilibrio.

	Concentración	Volumen	μmol
21a	65,2 mg/100mL	50 mL	101,4
Fe(III)	8,4 mM	3 mL	25,2
KNO ₃	1M	1 mL	
HCl ini	1M	1,1 mL	
Volumen inicial = 55,1 mL			

	Concentración	Volumen	μmol
21b	65,0 mg/100mL	50 mL	101,1
Fe(III)	8,4 mM	3 mL	25,2
KNO ₃	1M	1 mL	
HCl ini	1M	1,1 mL	
Volumen inicial = 55,1 mL			

Tabla 2-19. Condiciones iniciales de las titulaciones espectrométricas.

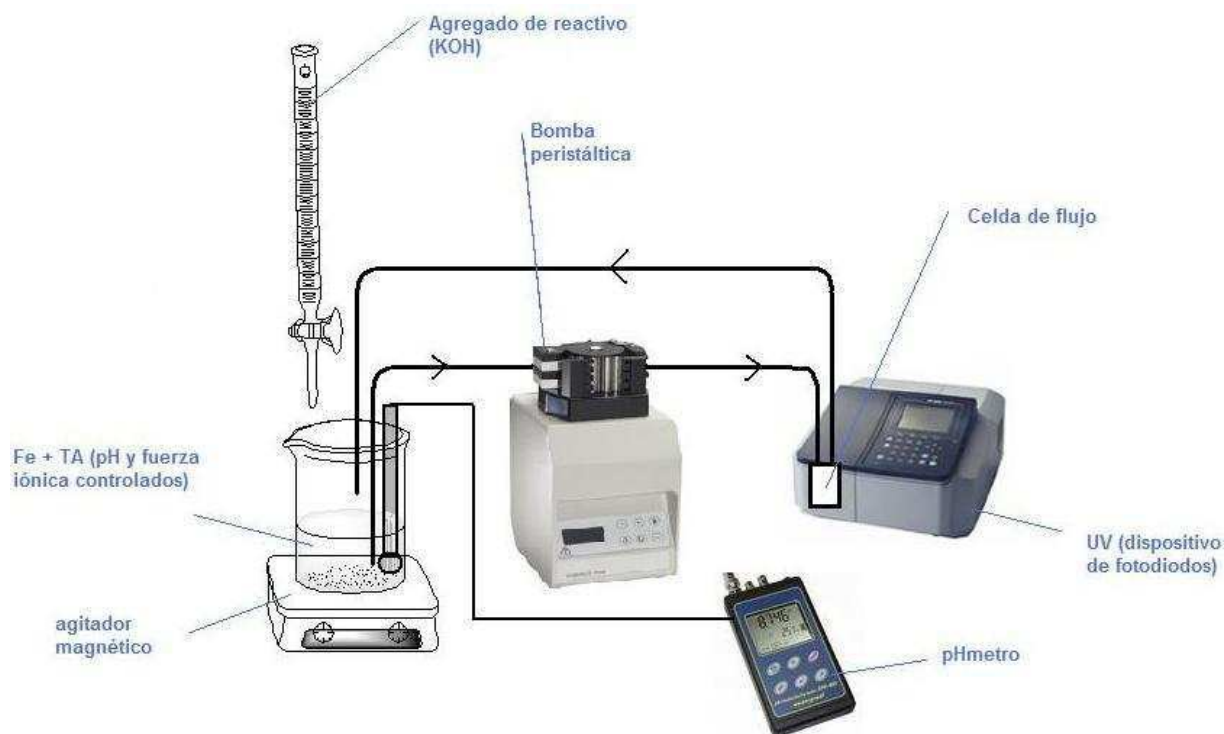


Figura 2-83. Esquema del reactor utilizado para la medición de las constantes de formación de los complejos Fe-21a e Fe-21b y las constantes de ácidos de 21a y 21b.

Una foto del equipo se muestra en la Figura 2-84, y su operatoria se detalla a continuación. El vaso es llenado con 50 mL de una solución $\approx 0,5\text{mM}$ en Fe(III) y $\approx 2\text{ mM}$ en tensioactivo (**21a** o **21b**, según la experiencia). Se adiciona inicialmente una alícuota de HCl 0,1M de forma que el pH alcance un valor adecuado para el comienzo de la titulación ($\text{pH} \approx 2$). Se adiciona, KNO_3 en una concentración de 0,1M de forma de mantener constante la fuerza iónica durante la titulación. Mediante buretas, se agregan alícuotas de KOH 0,1 M (o 0,01 M) para lograr un incremento de aproximadamente 0,2 unidades de pH por cada agregado. Luego de 2 minutos, tiempo necesario para lavar todos los conductos con 4 veces el volumen muerto, se registra el valor de pH y el espectro UV-visible. El procedimiento es repetido hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 12$.

Las condiciones iniciales de los experimentos se detallan en la Tabla 2-19, las experiencias se repitieron por duplicado en días diferentes.

Para ambos compuestos se registraron ≈ 40 espectros desde $\text{pH} \approx 2,5$, hasta $\text{pH} \approx 11,5$. La temperatura ambiente se controló con un termohigrómetro observando que estuviera en el rango $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Las matrices de absorbancia obtenidas para las experiencias Fe-**21a** y Fe-**21b** se muestran en la Figura 2-85. Las mismas presentan máximos de absorción a 400-450 nm, observándose un leve desplazamiento batocrómico a pH bajos. A longitudes de onda más pequeñas, la absorbancia disminuye hasta alcanzar mínimos locales y luego crece abruptamente hacia la región UV sin observarse cambios significativos debido a la formación de complejo, razón por la cual se excluye esta porción del espectro para el análisis posterior.



Figura 2-84. Foto de la instrumentación utilizada para el cálculo de las constantes termodinámicas de 21a, 21b, Fe-21a y Fe-21b.

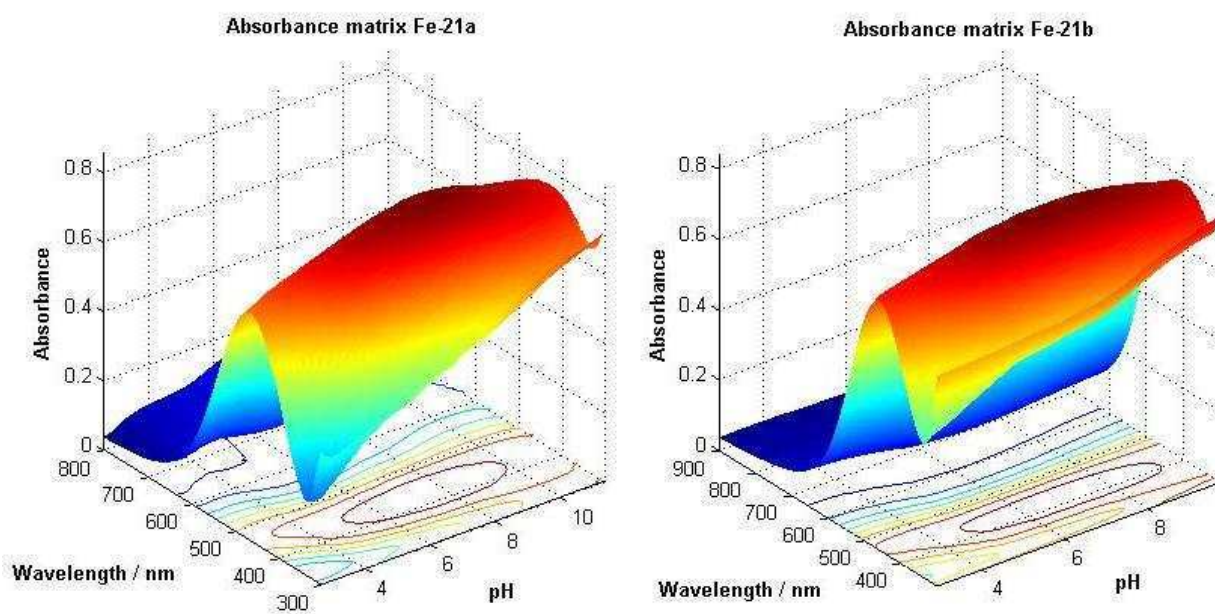
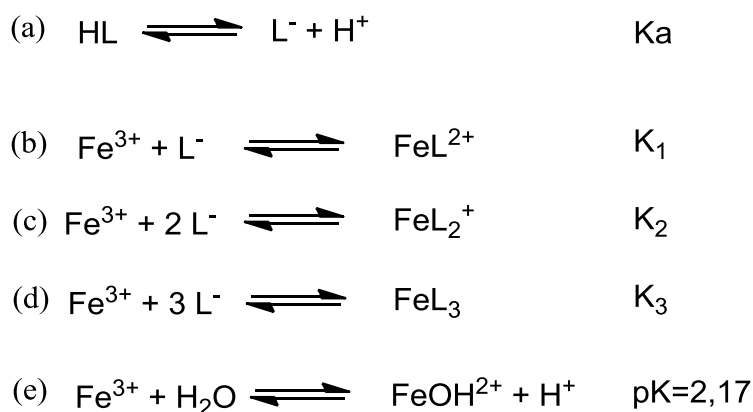


Figura 2-85. Matrices de absorbancia para las titulaciones potenciométricas espectrométricas de los compuestos de coordinación Fe-21a Fe-21b.

Un análisis por componentes principales (PCA) de los datos espectroscópicos en la región visible muestra que los 3 factores principales explican más del 99% de la variación espectral [85]. Estos factores son atribuidos a las especies FeL^{2+} , FeL_2^+ y FeL_3 , donde L simboliza al ligando, en este caso el ácido hidroxámico. Este hecho hubiera sido difícil de apreciar por observación visual de los datos.

De esta manera, para el cálculo de las constantes termodinámicas se plantearon los equilibrios mostrados en la Ecuación 2-25. Se tuvo en cuenta la constante de acidez de los ácidos hidroxámicos (ec. a), la constantes de formación de las especies de coordinación Fe-hidroxámico en relaciones estequiométricas 1:1, 1:2 y 1:3 (ecs. b-d) y la formación del ión FeOH^{2+} (ec. e), con valor de $6,78 \cdot 10^{-3}$ [81].

Como valores de semilla se tomaron: $\text{LogK}_1=12$, $\text{LogK}_2=18$, $\text{LogK}_3=25$ y $\text{pKa}=9$. Con estos valores, y las condiciones iniciales dadas en la Tabla 2-19, se operó el PKFIT obteniendo convergencia en los valores de constantes termodinámicas dadas en la Tabla 2-20.



Ecuación 2-25. Equilibrios químicos utilizados como “inputs” en el cálculo de las constantes termodinámicas de equilibrio. En este caso HL representa los tensioactivos con ácido hidroxámico 21a y 21b y L^- representa los respectivos hidroxamatos.

La desviación estándar de los residuos espectrales (s_{FIT}) para ambos compuestos es del orden del ruido instrumental para un espectrómetro con dispositivo de fotodiodos, lo que indica un excelente ajuste de los datos experimentales.

21a	21b
$\text{pKa} = 9,2 \pm 0,2$	$\text{pKa} = 9,4 \pm 0,2$
$\log K_1 = 10,15 \pm 0,27$	$\log K_1 = 10,15 \pm 0,15$
$\log K_2 = 18,30 \pm 0,32$	$\log K_2 = 18,34 \pm 0,34$
$\log K_3 = 23,77 \pm 0,35$	$\log K_3 = 22,48 \pm 0,26$
$s_{\text{FIT}} = 0,008$	$s_{\text{FIT}} = 0,002$

Tabla 2-20. Constantes termodinámicas de equilibrio obtenidas y bondad de ajuste obtenidas para los compuestos de coordinación Fe-21a e Fe-21b.

Como validación del método utilizado se realizó una titulación potenciométrica del ácido hidroxámico **21b**, la misma es presentada la Figura 2-86, donde la traza azul representa el pH en función del agregado de basa y la traza roja su derivada. El mínimo de la derivada

corresponde a un plateau que alcanza a $\text{pH}=9,47$ correspondiendo al pK_a del ácido hidroxámico, valor que está en gran acuerdo con el obtenido utilizando el PKFIT.

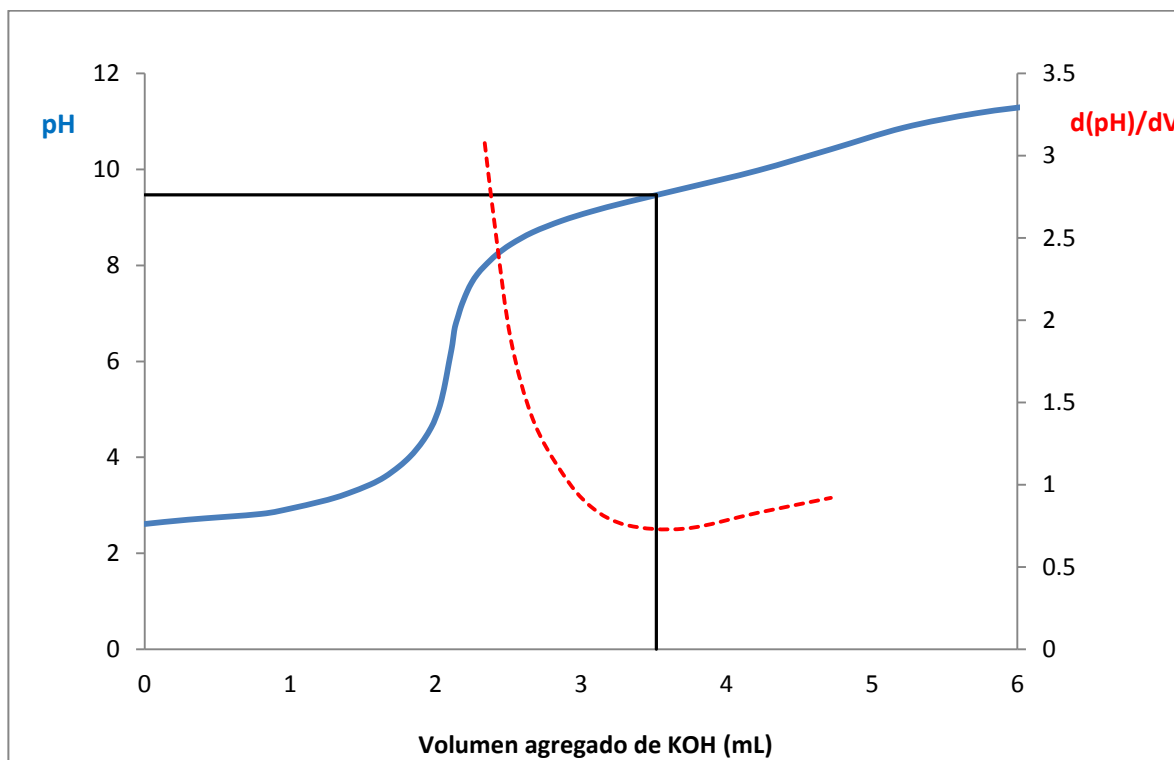


Figura 2-86. Titulación potenciométrica de una solución 2mM de 21b.

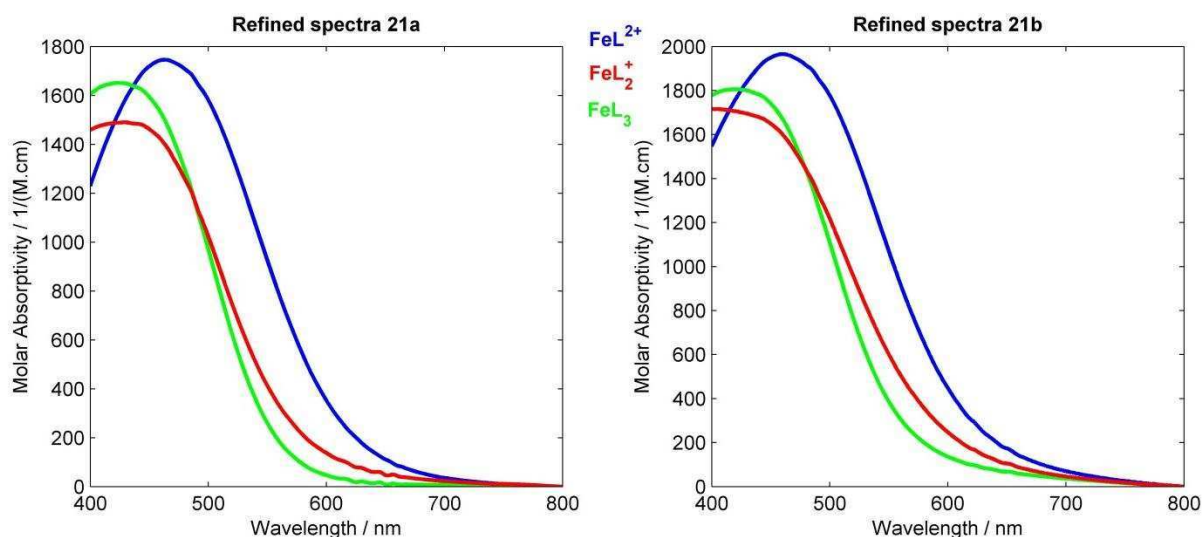


Figura 2-87. Absortividades molares obtenidas para los complejos Fe – tensioactivo utilizando los compuestos 21a y 21b.

Las matrices de absortividades molares S una vez que el algoritmo de cálculo converge, representan las absortividades molares para cada una de las especies planteadas. Las absortividades molares de los complejos con estequiometría 1:1, 1:2 y 1:3 para los compuestos **Fe-21a** y **Fe-21b**, se muestran en la Figura 2-87. Los complejos 1:3 dan espectros

con máximos en $\lambda_{\max} \approx 420$ nm (**21a**), 400 nm (**21b**), los complejos 1:2 dan máximos en $\lambda_{\max} \approx 425$ nm (**21a**), 420 nm (**21b**), y los 1:1 $\lambda_{\max} \approx 465$ nm (**21a**), 460 nm (**21b**). Los valores encontrados, para las posiciones de los máximos y los valores de las absorptividades están en muy buen acuerdo con lo publicados previamente [86].

Con las constantes termodinámicas calculadas se construyen los gráficos de especiación en función del pH para los compuestos de coordinación. La especiación de los complejos **Fe-21a**, se muestra en la Figura 2-88, mientras que la de **Fe-21b** en la Figura 2-89. A bajo pH predomina la especie $[\text{Fe-L}]^{2+}$, a pH neutro $[\text{Fe-L}_2]^+$ y a pH básico $[\text{Fe-L}_3]$.

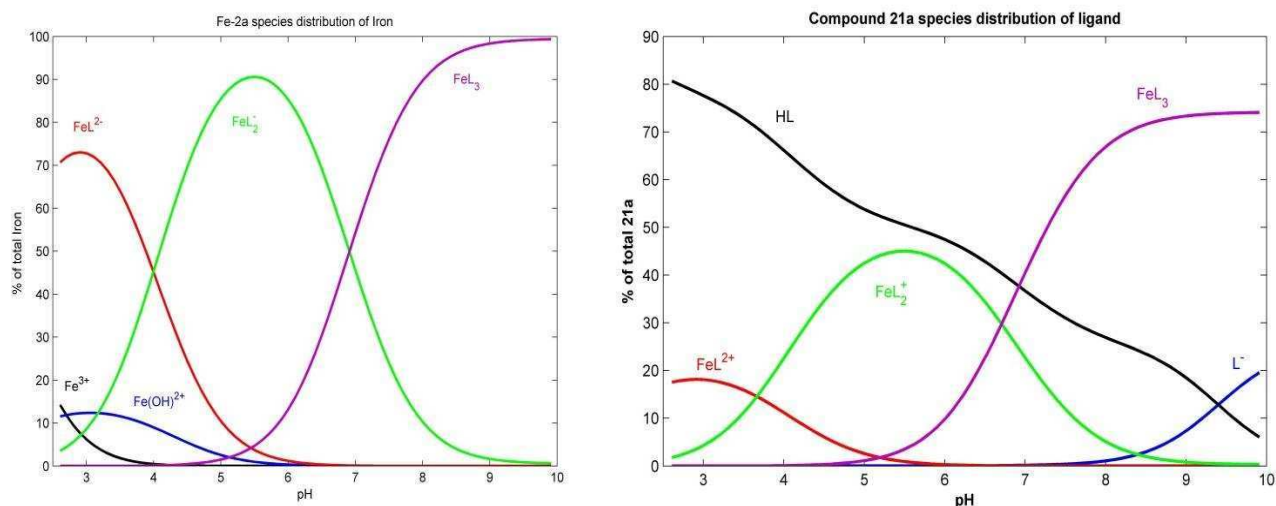


Figura 2-88. Gráficos de especiación para los complejos Fe – 21a. A izquierda especiación del metal, a derecha especiación del ligando.

La similitud de los valores encontrados para las constantes termodinámicas de los tensioactivos derivados de ácidos hidroxámicos con las informadas previamente para otras moléculas con este grupo funcional sugiere que la formación del compuesto de coordinación con el ión metálico no se afectada por la porción hidrofóbica por nosotros introducida.

Sin embargo, la estequiometría del complejo formado podría tener gran influencia sobre la adsorción del mismo sobre la interfase líquido – aire y de esta manera, podría ser determinante en la capacidad de remoción del ión metálico [87]. Los ensayos de flotación realizados a diferentes pH entre los compuestos **21a** y **21b** con hierro (punto 2.4.2.2.2), demuestran una eficiencia de extracción mucho mayor a pH neutro. De acuerdo a estos resultados, puede verse que en rango de pH 5,5–6,5 la especie predominante es FeL_2^+ donde la relación ligando:metal es de 2:1 para ambos compuestos (**21a** y **21b**). Los mejores resultados en las experiencias de flotación fueron obtenidos a pH=6,0. Este hecho sugiere que FeL_2^+ debe ser más activo superficialmente que FeL_3 o FeL_2^{2+} . Esto podría explicarse, teniendo en cuenta que en los complejos adsorbidos en la interfase, el azúcar conteniendo el grupo -CONHOH debe residir en la fase acuosa con todas zonas polares rodeadas de moléculas de agua, mientras que las cadenas alquílicas encuentran una situación energéticamente favorable por fuera del seno del líquido.

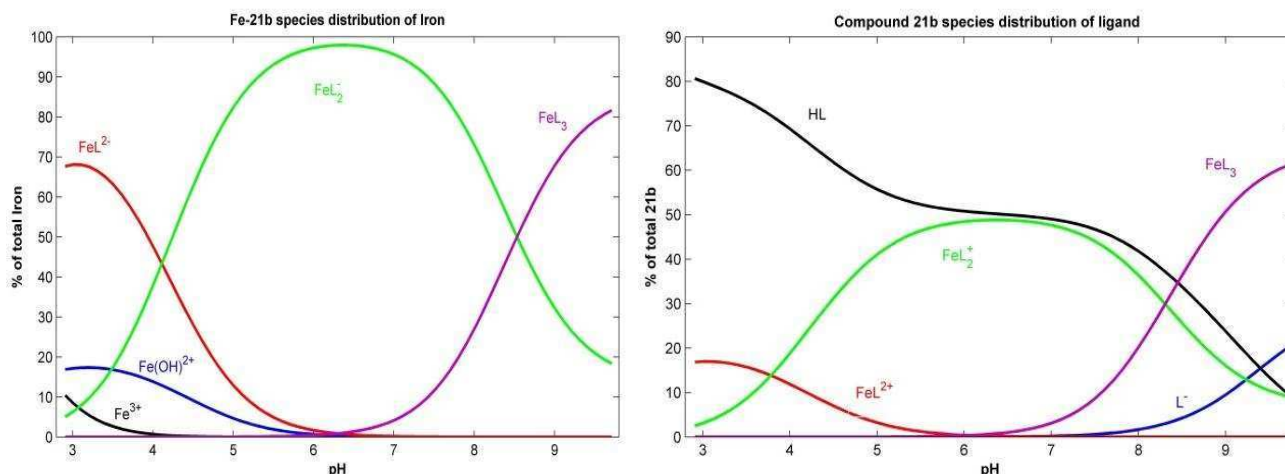


Figura 2-89. Graficos de especiación para los complejos Fe – 21b. A izquierda especiación del metal, a derecha especiación del ligando.

Las estequiometrias metal:ligando 1:1 y 1:2, presentan estructuras que ofrecen esta última posibilidad (Figura 2-90), mientras que en la 1:3 al menos una cadena debe residir en el seno de la fase acuosa, haciendo a este tipo de compuesto menos activo superficialmente.

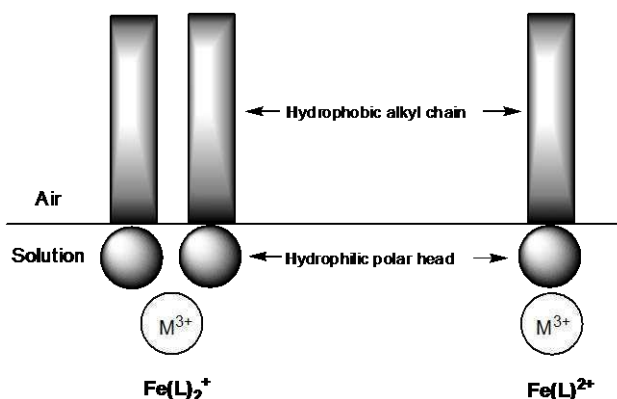


Figura 2-90. Configuraciones esquematicas de los complejos Fe-L₂ y Fe-L en la interfase agua – aire.

2.6. Conclusiones y perspectivas

Se llevó a cabo la síntesis de nuevos tensioactivos derivados de hidratos de carbono incluyendo una función quelante en su cabeza hidrofílica de acuerdo a los criterios fijados.

Por una parte la síntesis es rápida y eficaz, debido a la utilización de un sistema de microondas, como las condiciones aplicadas durante los acoplamientos con α -aa permiten obtener rápidamente los compuestos deseados con buenos rendimientos y evitando la formación de subproductos.

Así mismo, es posible utilizar como producto de partida ácido glucurónico lo que permite obtener rápidamente los compuestos deseados. Una gran variedad de productos es obtenida a partir del mismo sustrato.

Por otro lado, la síntesis es simple y relativamente económica, la utilización de hidroxilamina acuosa para la formación de los ácidos hidroxámicos es sencilla y no requiere la utilización de agentes de acoplamiento costosos. La utilización de TEMPO para la oxidación del

alcohol primario, si bien es muy eficaz, fue descartada debido a su elevado tiempo de reacción y dificultades encontradas en la purificación de los productos.

Los puntos débiles de la síntesis son la purificación lenta y trabajosa de los anómeros y los bajos rendimientos obtenidos con algunos aminoácidos. El primer punto podría ser evitado teniendo en cuenta que la mezcla racémica de los compuestos **21a** y **21b** resultó más efectiva en la flotación, lo que habría que probar para el resto de los productos. En cuanto a los acoplamientos, modificaciones en las condiciones como agente de acoplamiento, grupos protectores, etc, podrían mejorar los rendimientos.

Desafortunadamente, la síntesis de ciertos compuestos no se ha logrado. Por ejemplo, hubiera sido interesante obtener el 6-desoxi-6-tio-glucopiranosido de octilo para evaluar la extracción de mercurio.

La utilización del método capilar permite la determinación de las propiedades interfaciales con una pequeña cantidad de compuesto (una decena de miligramos). Los resultados obtenidos están en acuerdo con la bibliografía. La CMC de los compuestos se sitúa entre 13 y 30 mM y aumenta con la hidrofiliidad de la cabeza polar. Además, la CMC de los anómeros α es inferior a la de los β . De manera general, por sus propiedades interfaciales, los tensioactivos presentan una buena aptitud para ser empleados en flotación. Son buenos reductores de la tensión superficial y su adsorción es preferentemente en superficie, lo que le otorga buenas propiedades espumantes. Teniendo en cuenta estas observaciones, la obtención de tensioactivos derivados de disacáridos permitiría la elongación de la cadena alquílica y la consecuente disminución de la CMC logrando tensioactivos más eficaces.

Los ensayos de flotación, confirmaron la capacidad quelante de los compuestos. Como primer criterio de evaluación es la formación de una espuma abundante y estable en presencia de sales metálicas durante los ensayos de flotación.

Un estudio de los compuestos de coordinación formados entre Fe(III) y los compuestos **21a** y **21b**, junto con los datos de extracción, permite comprender que especie del complejo es adsorbida preferentemente en superficie. Esto posibilitaría diseñar tensioactivos polidentados que formen preferentemente las estequiometrias deseadas y por otro lado la optimización de las condiciones experimentales utilizadas en la flotación con el fin de mejorar los resultados obtenidos.

Los mejores resultados se obtienen con compuestos que tienen un ácido hidroxámico en la posición C-6, los cuales son selectivos para Fe^{3+} y Cu^{2+} . La mayoría de los compuestos extraen con buena performance Fe^{3+} y As^{3+} , mientras que ninguno logra extraer significativamente Zn^{2+} , Cd^{2+} y Cr^{3+} . El uso de las nuevas funciones quelantes conocidas por su afinidad con estos cationes, como aminas o fosfatos, podría proporcionar una mejor extracción. Sería interesante ensayar compuestos con Hg^{2+} y Pb^{2+} , los cuales son muy tóxicos. El estudio adicional en la extracción de Ca^{2+} presenta buenos resultados, dando otra forma de utilizar estos tensioactivos, como detergentes en zonas de aguas duras.

Los compuestos sintetizados derivan de productos naturales (hidratos de carbono y amino ácidos), los cuales son biodegradables. Resulta razonable suponer que los tensioactivos sintetizados a partir de estos productos lo serán, sin embargo, deben realizarse ensayos para validar esta hipótesis.

2.7. Materiales y métodos

2.7.1. Seguimiento de la reacción

Las reacciones fueron monitoreadas por TLC. Se utilizaron placas de silica soportadas en aluminio (Merck DC – Autofolien Kieselgel 60 F₂₄₅). Los eluyentes empleados son mezclas de AcOEt/ciclohexano de metanol/diclorometano o de metanol/AcOEt. El revelado se realizó con una lámpara UV (254 nm) o mediante reveladores adecuados (H₂SO₄ 10% en EtOH o FeCl₃ 10% acouso).

2.7.2. Purificación

Las purificaciones son realizadas por una cromatografía en columna empleando una fase estacionaria de silica (GERUDAN SI 60, granulometría 0,040-0,062 nm, Merck). Las fases móviles utilizadas son mezclas de AcOEt/ciclohexano, metanol/diclorometano o metanol/AcOEt. El producto bruto de reacción es diluido en un mínimo volumen de eluyente y sembrado sobre la fase estacionaria. La elución se realiza utilizando un gradiente de solvente y una ligera presión con aire comprimido.

2.7.3. Reactivos

Los reactivos fueron provistos por Acros, Sigma-Aldrich, Fluka, Lancaster y Alfa-aesar y fueron utilizados sin purificación. La piridina anhidra es obtenida por destilación a presión reducida y en presencia de KOH. La DMF anhidra y el diclorometano son es recuperados por destilación sobre CaH₂, y el metanol en presencia de sodio.

2.7.4. Síntesis asistida por microondas

Las reacciones asistidas por microondas se efectuaron en un CEM-Discover®. Las rampas de tiempo fueron introducidas fueron de 3 minutos, luego de las cuales la temperatura se mantuvo constante. En las experiencias llevadas a cabo a temperatura ambiente, se utilizó el módulo CEM-Discover® Coolmate.

2.7.5. Caracterización de los compuestos

Los puntos de fusión fueron determinados sin corrección en un tubo capilar en un instrumento Büchi 535.

Los poderes rotarios fueron medidos en una celda de 1 mL en micropolarímetro digital Perkin-Elmer 343 equipado con una lámpara de sodio de 589 nm. Lo poderes rotatorios específicos se expresan en 10⁻¹deg.cm⁻².g⁻¹.

Los espectros IR son obtenidos utilizando un espectrómetro por transformada de Fourier NICOLET AVATAR 320 FT-IR. Los espectros UV-Vis, fueron adquiridos en un JASCO 7850 o Agilent 8453 Diode Array Spectrophotometer.

Los espectros de masa de baja resolución fueron obtenidos en un espectrómetro de simple cuadrupolo Micromass-Water ZQ con fuente de ionización ESI. Los espectros de masa de alta resolución fueron adquiridos un espectrómetro Q-TOF (Micromass-Waters Q-TOF

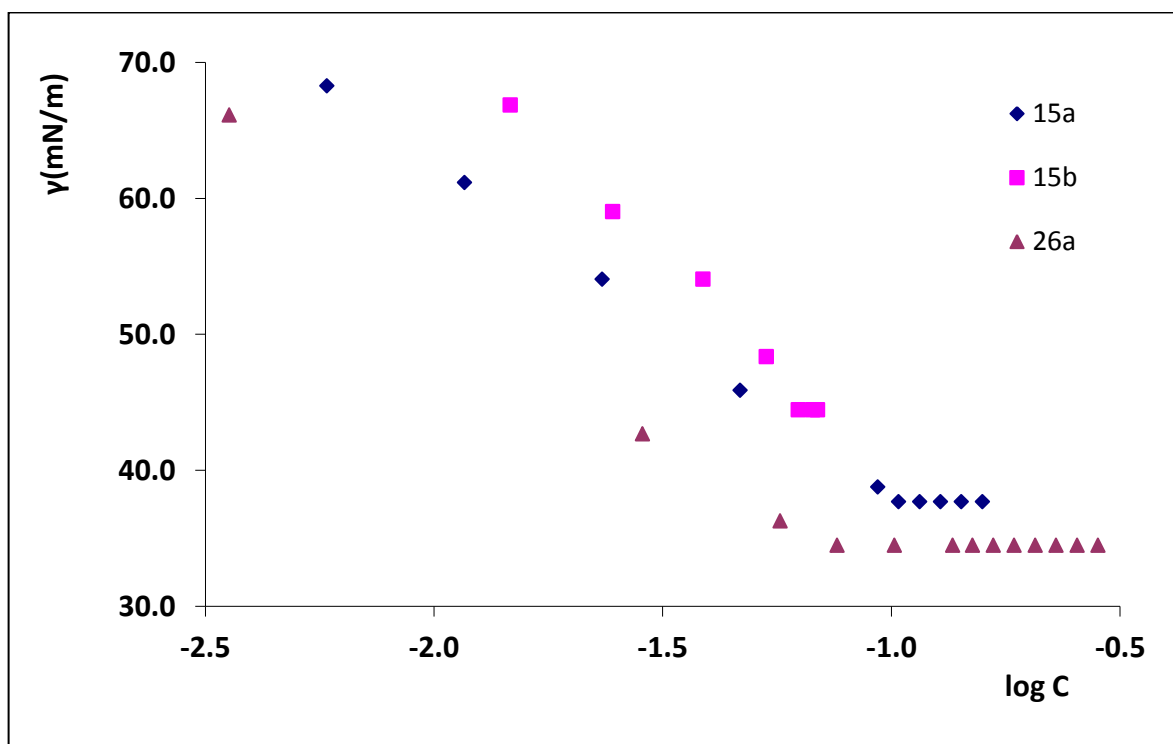
Ultima Global) equipado con una fuente ESI Z-spray. En ambos casos se utilizó polaridad positiva o negativa según conveniencia.

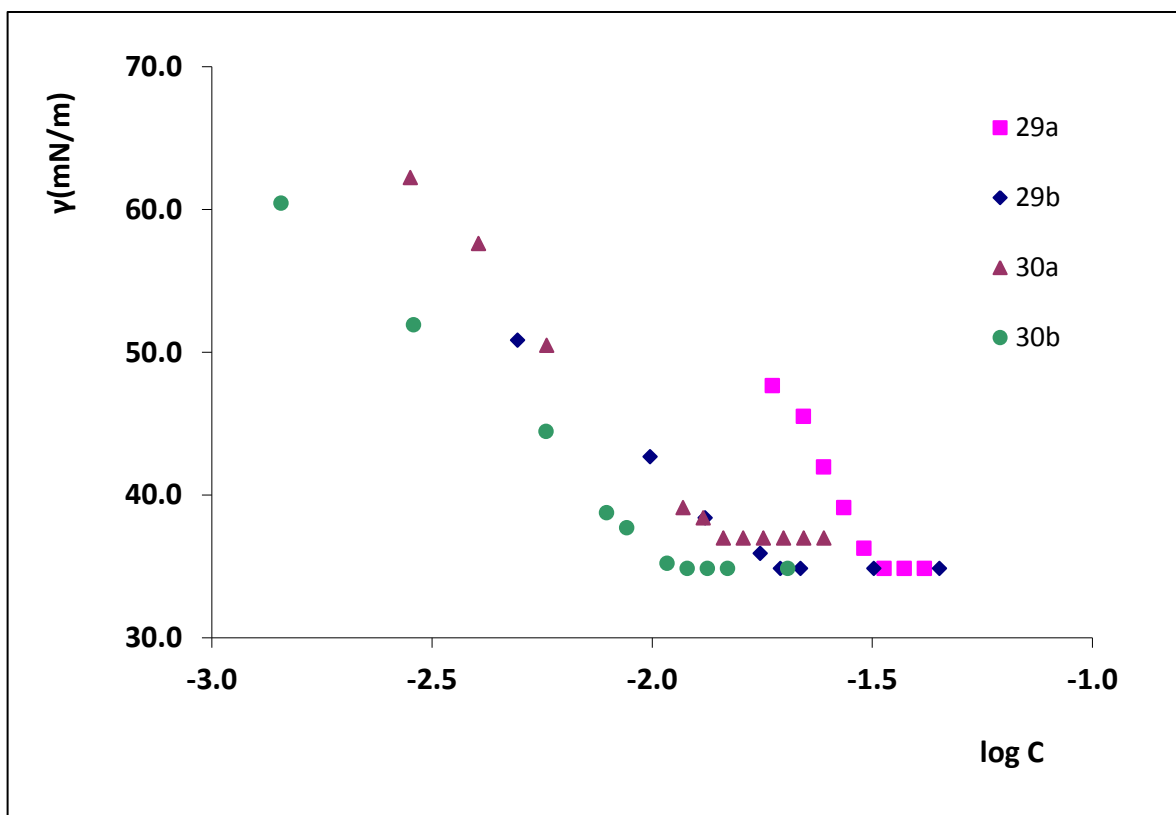
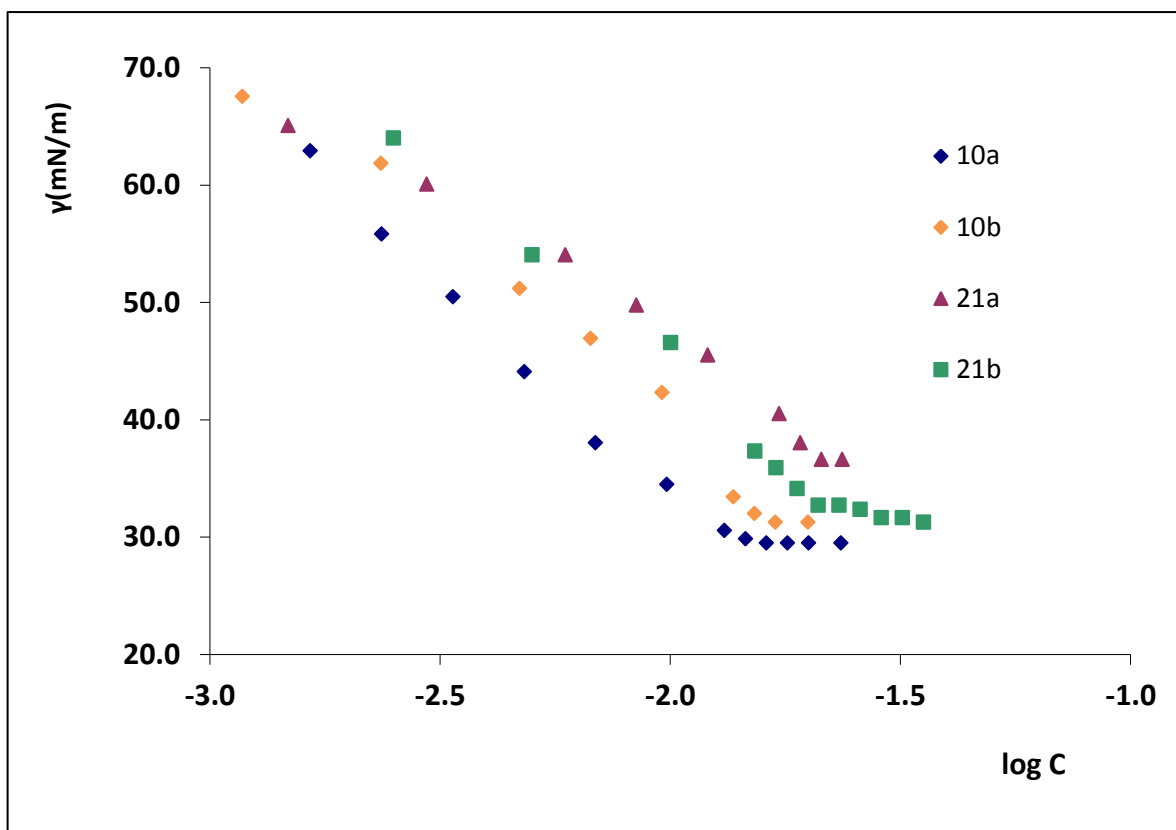
Los estudios de RMN se realizaron en un espectrómetro BRUKER AC 300MHz y la caracterización de nuevos compuestos por adquisición de espectros ^1H , ^{13}C y DEPT 135, así mismo como espectros bidimensionales 2D ^1H - ^1H et ^1H - ^{13}C . Los desplazamientos químicos son informados en partes por millón relativas a TMS o al solvente deuterado utilizado. Las constantes de acoplamiento son dadas en Hz. Los protones y carbonos de la cadena grasa son representados con la notación X'. Los que pertenecen a la cadena principal de aminoácidos se indican con su letra griega correspondiente.

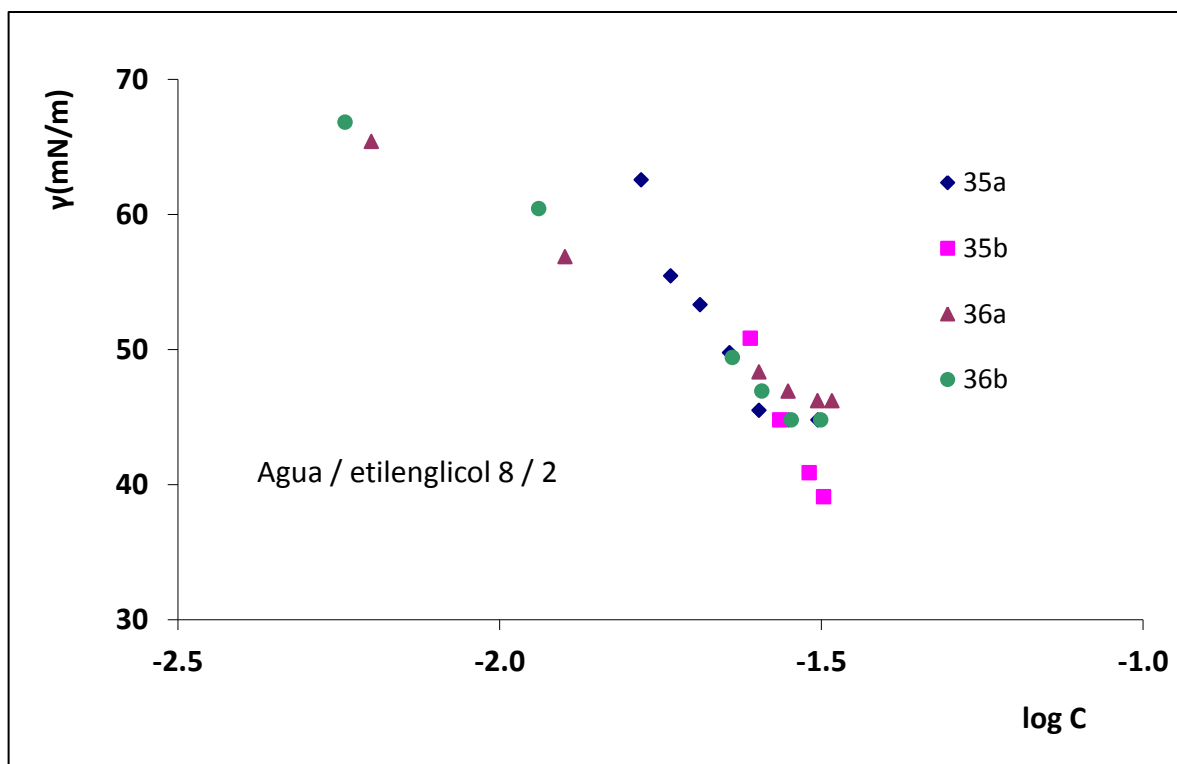
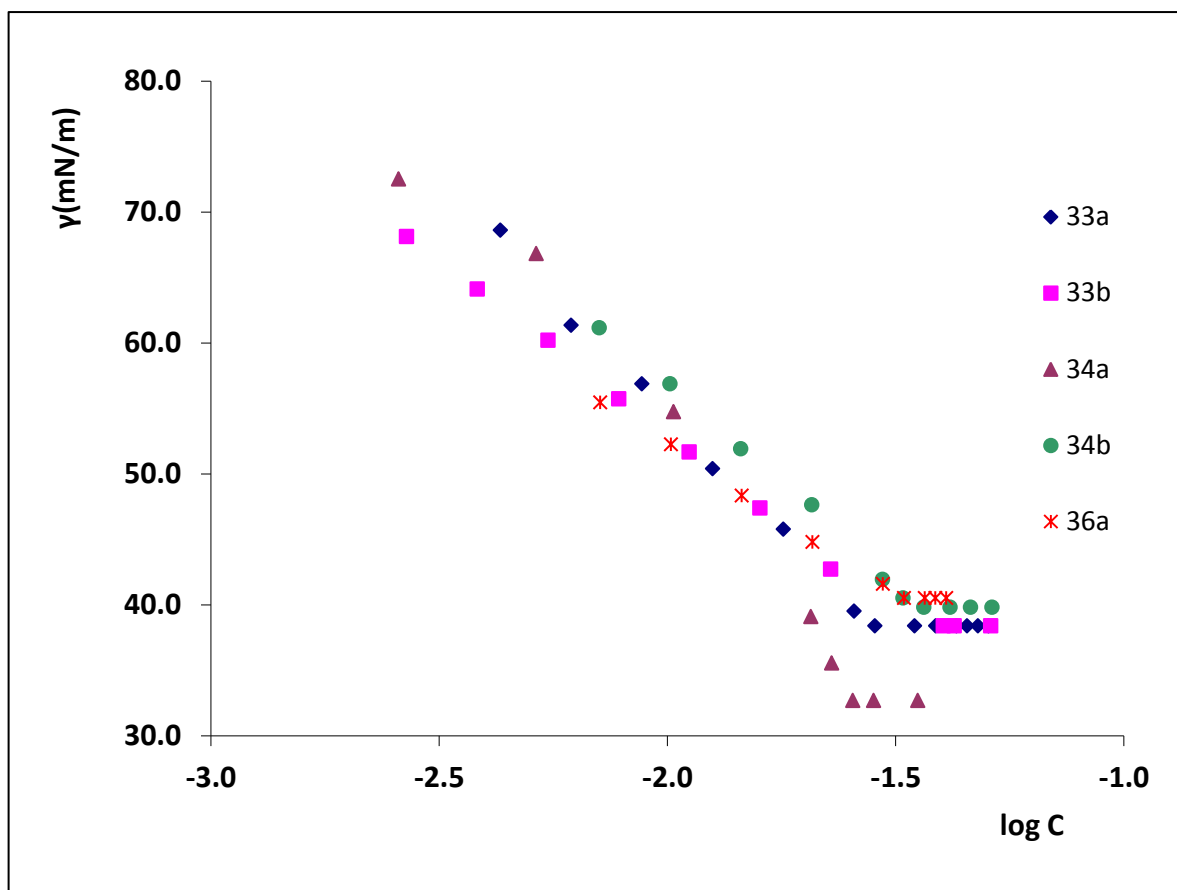
2.7.6. Determinación de las propiedades interfaciales

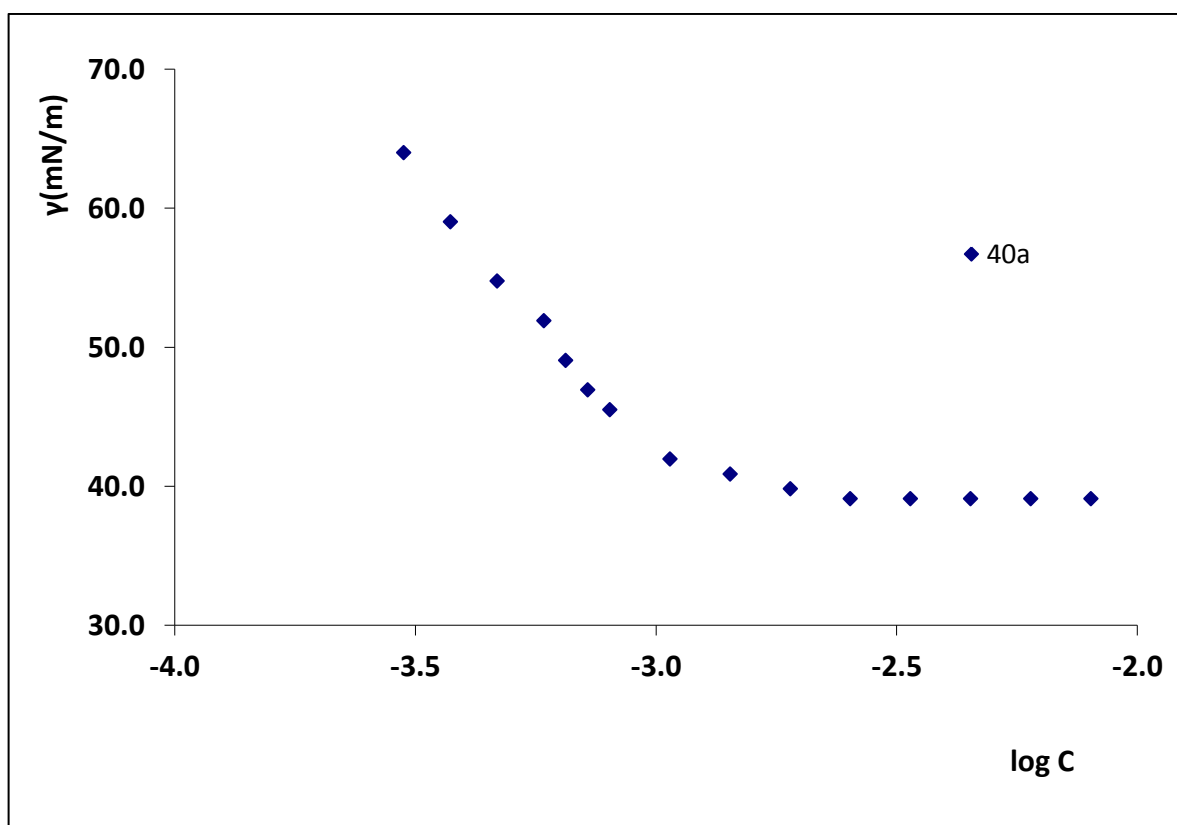
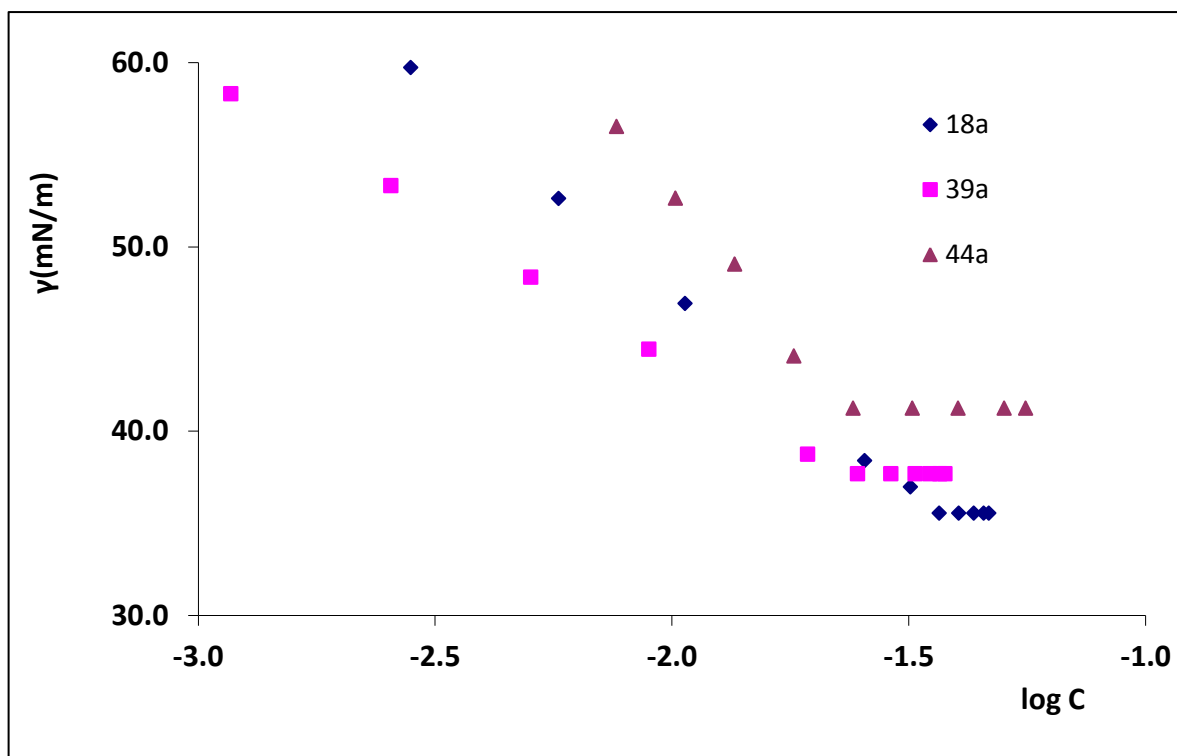
Las propiedades interfaciales fueron determinadas a 25°C con un instrumento fabricado ad-hoc basado en el método del capilar. El radio del capilar fue determinado. El radio del capilar fue determinado por calibración con líquidos puros de tensión superficial conocida y vale $(0,0122 \pm 0,06)\text{cm}$. Los compuestos son disueltos en Agua desionizada (Resistividad $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, TOC $<4\text{ppb}$) o agua/etilenglicol 8/2.

Los datos en bruto utilizados para el cálculo de las propiedades interfaciales se muestran a continuación:









2.7.7. HLB

Los valores HLB fueron determinados mediante el software *Molecular Modeling Pro Plus* de ChemSW.

2.7.8. Ensayos de flotación

Se utilizaron sales de cloruro de los iones metálicos a ensayar. Se construyeron soluciones Stock de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de cada metal y de $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de los tensioactivos. 7 mL de solución de metal y 7 mL de solución de TA son mezcladas. Los ensayos de flotación se realizaron utilizando 4 mL de esta solución.

2.7.9. ICP-OES

Para las mediciones se utilizó un espectrómetro secuencial Perkin-Elmer Optima 2000 Dual View. El flujo de argón de plasma se reguló en 15 L.min^{-1} , el de nebulizador en $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ y el auxiliar en $0,7 \text{ L.min}^{-1}$. Se realizaron 3 replicados de cada lectura.

Se utilizó como estándar interno Y a un nivel de 1 ppm, y el medio de lectura fue HNO_3 0,2%.

Las longitudes de onda utilizada son:

Elemento	Longitud de onda
As	189,053 nm
Ca	422,673 nm
Cd	228,802 nm
Cu	327,393 nm
Cr	267,176 nm
Fe	239,562 nm y 259,393 nm
Ni	341,476 nm
Zn	213,857 nm
Y	371,030 nm

Tabla 2-21. Longitudes de onda utilizadas en ICP-OES.

Las diluciones efectuadas para la medición de cada elemento y las soluciones de calibración son las siguientes

Metal	Dilución	Set de calibración (cada uno conteniendo Y 1ppm)
Fe	1/40	0 ppm 0,12 ppm 0,25 ppm 0,4 ppm 0,6 ppm
Cu		
Cr		
Ni		
Zn		
Cd	1/80	0 ppm / 0,2 ppm / 0,4 ppm 0,7 ppm / 1 ppm
Ca	1/16	
As	1/32	

Tabla 2-22. Preparación de muestras para ICP-OES.

2.8. Caracterización de los productos obtenidos

Las moléculas **1 a 8** han sido descritas o parcialmente descritas previamente [88-91]. La caracterización completa de los compuestos utilizados en esta tesis puede encontrarse la tesis de doctorado de Nadège Ferlin [92].

2.9. Referencias

- [1] M. j. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*: John Willey, **2004**.
- [2] A. Einstein. "Intermolecular forces and fluid mechanics". *Annalen der Physik*, **1911**, vol. 34, pp. 165-169.
- [3] P. Mukerjee. "The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids". *Advances in Colloid and Interface Science*, **1967**, vol. 1, pp. 242-275.
- [4] K. S. Birdi. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 3rd ed.: Taylor and Francis, **2009**.
- [5] M. J. Rosen and S. Aronson. "Standard free energies of adsorption of surfactants at the aqueous solution/air interface from surface tension data in the vicinity of the critical micelle concentration". *Colloids and Surfaces*, **1981**, vol. 3, pp. 201-208.
- [6] P. Molyneux, C. T. Rhodes, and J. Swarbrick. "Thermodynamics of micellization of N-alkyl betaines". *Transactions of the Faraday Society*, **1965**, vol. 61, pp. 1043-1052.
- [7] V. M. Nace. "Contrasts in the surface activity of polyoxypropylene and polyoxybutylene-based block copolymer surfactants". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1996**, vol. 73, pp. 1-8.
- [8] L. Ho Tan tai. *Formulation et modification de surface*: EDP Sciences, **2001**.
- [9] T. F. Tadros. "Some Applications of Surfactants in Biological Systems". *Academic Press*, **1984**, pp. 175-196.
- [10] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*, **2005**.
- [11] V. B. Fainerman and R. Miller. "The maximum bubble pressure tensiometry". in *Studies in Interface Science*. vol. Volume 6, ed: Elsevier, pp. 279-326.
- [12] R. C. Brown. "XLVIII. The surface tensions of mixtures of normal propyl alcohol and benzene". *Philosophical Magazine Series 7*, **1932**, vol. 13, pp. 578-584.
- [13] H. Ritacco, J. Kovensky, A. Fernández-Cirelli, and M. J. L. Castro. "A Simplified Method for the Determination of Critical Micelle Concentration". *Journal of Chemical Education*, **2001**, vol. 78, p. 347.
- [14] S. Sugden. "V.-The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles. Part II". *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **1924**, vol. 125, pp. 27-31.
- [15] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: CRC Press, **1998**.
- [16] J. Berthier and K. Brakke. *The Physics of Microdroplets*: Wiley, **2012**.
- [17] N. R. Draper and H. Smith. *Applied Regression Analysis*, 3rd ed.: Wiley-Interscience, **1998**.
- [18] P. H. Elworthy and K. J. Mysels. "The surface tension of sodium dodecylsulfate solutions and the phase separation model of micelle formation". *Journal of Colloid and Interface Science*, **1966**, vol. 21, pp. 331-347.
- [19] C. Limousin, J. Cléophax, A. Petit, A. Loupy, and G. Lukacs. "Solvent-Free Synthesis of Decyl D-Glycopyranosides Under Focused Microwave Irradiation". *Journal of Carbohydrate Chemistry*, **1997**, vol. 16, pp. 327-342.

- [20] M. Nüchter, B. Ondruschka, and W. Lautenschläger. "MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS OF ALKYL GLYCOSIDES". *Synthetic Communications*, **2001**, vol. 31, pp. 1277-1283.
- [21] M. Bruto-Arias. *Synthesis and characterisation of glucosides*: Springer, **2007**.
- [22] A. Boelrijk and J. Reedijk. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1994**, pp. 411-412.
- [23] A. E. M. Boelrijk, A. M. J. Jorna, and J. Reedijk. "Oxidation of octyl α -d-glucopyranoside to octyl α -d-glucuronic acid, catalyzed by several ruthenium complexes, containing a 2-(phenyl)azopyridine or a 2-(nitrophenyl)azopyridine ligand". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1995**, vol. 103, pp. 73-85.
- [24] P. L. Bragd, A. C. Besemer, and H. van Bekkum. "Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl α -d-glucopyranoside". *Carbohydrate Research*, **2000**, vol. 328, pp. 355-363.
- [25] M. Rejzek, B. Mukhopadhyay, C. Q. Wenzel, J. S. Lam, and R. A. Field. "Direct oxidation of sugar nucleotides to the corresponding uronic acids: TEMPO and platinum-based procedures". *Carbohydrate Research*, **2007**, vol. 342, pp. 460-466.
- [26] E. M. Belgsir and H. J. Schäfer. "Selective oxidation of carbohydrates on Nafion®-TEMPO-modified graphite felt electrodes". *Electrochemistry Communications*, **2001**, vol. 3, pp. 32-35.
- [27] F. Lin, W. Peng, W. Xu, X. Han, and B. Yu. "A facile preparation of uronates via selective oxidation with TEMPO/KBr/Ca(OCl)₂ under aqueous conditions". *Carbohydrate Research*, **2004**, vol. 339, pp. 1219-1223.
- [28] M. Barbier, T. Breton, K. Servat, E. Grand, B. Kokoh, and J. Kovensky. "Selective TEMPO-Catalyzed Chemicals vs. Electrochemical Oxidation of Carbohydrate Derivatives". *Journal of Carbohydrate Chemistry*, **2006**, vol. 25, pp. 253-266.
- [29] G. Tojo and M. Fernández. *Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids*: Springer, **2006**.
- [30] N. Ripke, J. Thiem, and T. Böcker. "Method for the preparation of oxidised substituted saccharides". **1989**.
- [31] A. A. H. Abdel Aleem, E. Larsen, and E. B. Pedersen. "Synthesis of carboxamide linked dimers, α T* α T and α UCl* α T. — duplex and triplex stabilities of the corresponding α oligodeoxynucleotides". *Tetrahedron*, **1995**, vol. 51, pp. 7867-7876.
- [32] K. Heyns and H. Paulsen. "Selective Catalytic Oxidation of Carbohydrates, Employing Platinum Catalysts". in *Advances in Carbohydrate Chemistry*. vol. Volume 17, L. W. Melville and R. S. Tipson, Eds., ed: Academic Press, **1963**, pp. 169-221.
- [33] R. L. Shriner and R. Adams. "THE PREPARATION OF PALLADOUS OXIDE AND ITS USE AS A CATALYST IN THE REDUCTION OF ORGANIC COMPOUNDS.1 VI". *Journal of the American Chemical Society*, **1924**, vol. 46, pp. 1683-1693.
- [34] J.-D. Lou, C.-L. Gao, Y.-C. Ma, L.-H. Huang, and L. Li. "Shaken not stirred; oxidation of alcohols with sodium dichromate". *Tetrahedron Letters*, **2006**, vol. 47, pp. 311-313.
- [35] G. Cainelli and G. Cardillo. *Chromium oxydation in organic chemistry*: Springer Verlag, **1984**.
- [36] J. Muzart. "Palladium-catalysed oxidation of primary and secondary alcohols". *Tetrahedron*, **2003**, vol. 59, pp. 5789-5816.
- [37] T. K. Chakraborty, V. Ramakrishna Reddy, G. Sudhakar, S. Uday Kumar, T. Jagadeshwar Reddy, S. Kiran Kumar, A. C. Kunwar, A. Mathur, R. Sharma, N. Gupta, and S. Prasad. "Conformational studies of 3,4-dideoxy furanoid sugar amino acid containing analogs of the receptor binding inhibitor of vasoactive intestinal peptide". *Tetrahedron*, **2004**, vol. 60, pp. 8329-8339.
- [38] H. Ji, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda. "Highly efficient oxidation of alcohols to carbonyl compounds in the presence of molecular oxygen using a novel heterogeneous ruthenium catalyst". *Tetrahedron Letters*, **2002**, vol. 43, pp. 7179-7183.

- [39] J. Wang, L. Yan, G. Li, X. Wang, Y. Ding, and J. Suo. "Mono-substituted Keggin-polyoxometalate complexes as effective and recyclable catalyst for the oxidation of alcohols with hydrogen peroxide in biphasic system". *Tetrahedron Letters*, **2005**, vol. 46, pp. 7023-7027.
- [40] J.-D. Lou and Z.-N. Xu. "Selective oxidation of primary alcohols with chromium trioxide under solvent free conditions". *Tetrahedron Letters*, **2002**, vol. 43, pp. 6095-6097.
- [41] S. Boitsov, A. Riahi, and J. Muzart. "Chromium(VI) Oxide-Catalysed Oxidations by tert-Butyl Hydroperoxide Using Benzotrifluoride as Solvent". *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, **2000**, vol. 3, pp. 747-750.
- [42] M. Zhao, J. Li, Z. Song, R. Desmond, D. M. Tschaen, E. J. J. Grabowski, and P. J. Reider. "A novel chromium trioxide catalyzed oxidation of primary alcohols to the carboxylic acids". *Tetrahedron Letters*, **1998**, vol. 39, pp. 5323-5326.
- [43] V. T. Mathad, K. Raj, and A. P. Bhaduri. "Modified Iridoid Glycosides (Part-II) Syntheses of Iridoid Glycosides containing Unusual Sugars from Loganin and 7-Dehydrologanin⁺". *Natural Product Letters*, **1996**, vol. 9, pp. 113-120.
- [44] N. T. Patil, S. John, S. G. Sabharwal, and D. D. Dhavale. "1-Aza-sugars from d-glucose. Preparation of 1-deoxy-5-dehydroxymethyl-nojirimycin, its analogues and evaluation of glycosidase inhibitory activity". *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2002**, vol. 10, pp. 2155-2160.
- [45] W. R. Kobertz, C. R. Bertozzi, and M. D. Bednarski. "C-Glycosyl Aldehydes: Synthons for C-Linked Disaccharides". *The Journal of Organic Chemistry*, **1996**, vol. 61, pp. 1894-1897.
- [46] Y. Sakamoto, A. Shiraishi, J. Seonhee, and T. Nakata. "Stereoselective syntheses of cytoxazone, a novel cytokine modulator, and its stereoisomers". *Tetrahedron Letters*, **1999**, vol. 40, pp. 4203-4206.
- [47] J. Jiménez Blanco, J. García Fernández, A. Gadelle, and J. Defaye. "A mild one-step selective conversion of primary hydroxyl groups into azides in mono- and oligo-saccharides". *Carbohydrate Research*, **1997**, vol. 303, pp. 367-372.
- [48] L. Chaveriat, I. Stasik, G. Demailly, and D. Beaupère. "The direct synthesis of 6-amino-6-deoxyaldonic acids as monomers for the preparation of polyhydroxylated nylon 6". *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, vol. 17, pp. 1349-1354.
- [49] S. G. Gouin and J. Kovensky. "Direct azidation of unprotected carbohydrates with PPh₃/CBr₄/NaN₃. Modulation of the degree of substitution". *Tetrahedron Letters*, **2007**, vol. 48, pp. 2875-2879.
- [50] K. Neimert-Andersson, E. Blomberg, and P. Somfai. "Stereoselective Synthesis of Polyhydroxyl Surfactants. Stereochemical Influence on Langmuir Monolayers". *The Journal of Organic Chemistry*, **2004**, vol. 69, pp. 3746-3752.
- [51] F. Cramer, H. Otterbach, and H. Springmann. "Eine Synthese der 6-Desoxy-6-amino-glucose". *Chemische Berichte*, **195**, vol. 92, pp. 384-391.
- [52] A. Walcarius and C. Delacôte. "Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity". *Analytica Chimica Acta*, **2005**, vol. 547, pp. 3-13.
- [53] A. W. Snow and E. E. Foos. "Conversion of Alcohols to Thiols via Tosylate Intermediates". *Synthesis*, **2003**, vol. 4, pp. 509-512.
- [54] H.-M. Chen and S. G. Withers. "Syntheses of the 3- and 4-thio analogues of 4-nitrophenyl 2-acetamido-2-deoxy- β -d-glucopyranoside and galactopyranoside". *Carbohydrate Research*, **2007**, vol. 342, pp. 2212-2222.
- [55] C. Y. Ho, E. Strobel, J. Ralbovsky, and R. A. Galemme. "Improved Solution- and Solid-Phase Preparation of Hydroxamic Acids from Esters". *The Journal of Organic Chemistry*, **2005**, vol. 70, pp. 4873-4875.
- [56] S.-Y. Han and Y.-A. Kim. "Recent development of peptide coupling reagents in organic synthesis". *Tetrahedron*, **2004**, vol. 60, pp. 2447-2467.

- [57] L. Duchet. "Synthèse de tensioactifs complexants des métaux lourds". **2005**, Université de Picardie Jules Verne.
- [58] T. Heinze, T. Liebert, and A. Koschella. *Esterification of Polysaccharides*: Springer, **2006**.
- [59] G. E. Boldt, J. P. Kennedy, and K. D. Janda. "Identification of a Potent Botulinum Neurotoxin A Protease Inhibitor Using in Situ Lead Identification Chemistry". *Organic Letters*, **2006**, vol. 8, pp. 1729-1732.
- [60] E. M. F. Muri, H. Mishra, M. A. Avery, and J. S. Williamson. "Design and Synthesis of Heterocyclic Hydroxamic Acid Derivatives as Inhibitors of Helicobacter pylori Urease". *Synthetic Communications*, **2003**, vol. 33, pp. 1977-1995.
- [61] M. Barbier. "Synthèse et substitution d'oligosaccharide de nature pectique". **2007**, Université de Picardie Jules Verne.
- [62] S. Rat, D. Mathiron, P. Michaud, J. Kovensky, and A. Wadouachi. "Efficient glycosylation and/or esterification of d-glucuronic acid and its 6,1-lactone under solvent-free microwave irradiation". *Tetrahedron*, **2007**, vol. 63, pp. 12424-12428.
- [63] J.-N. Bertho, V. Ferrieres, and D. Plusquellec. "A new synthesis of D-glycosiduronates from unprotected D-uronic acids". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1995**, pp. 1391-1393.
- [64] M. Abo-Ghalia and A. Amr. "Synthesis and investigation of a new cyclo (N α -dipicolinoyl) pentapeptide of a breast and CNS cytotoxic activity and an ionophoric specificity". *Amino Acids*, **2004**, vol. 26, pp. 283-289.
- [65] M. Bodanszky and A. Bodanszky. *The practice of peptide synthesis*: Springer, **1984**.
- [66] H. Ducatel. "Synthèse de glyco-aminoacides à partir de précurseurs glyco- α -aminitriles". **2005**, Université de Picardie Jules Verne.
- [67] D. L. Boger, S. Miyazaki, S. H. Kim, J. H. Wu, S. L. Castle, O. Loiseleur, and Q. Jin. "Total Synthesis of the Vancomycin Aglycon". *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, vol. 121, pp. 10004-10011.
- [68] B. Cao, H. Park, and M. M. Joullié. "Total Synthesis of Ustiloxin D". *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, vol. 124, pp. 520-521.
- [69] A.-L. Johnson, J. Bergman, M. Sjögren, and L. Bohlin. "Synthesis of barettin". *Tetrahedron*, **2004**, vol. 60, pp. 961-965.
- [70] S. K. Maity, N. C. Pradhan, and A. V. Patwardhan. "Kinetics of the reduction of nitrotoluenes by aqueous ammonium sulfide under liquid-liquid phase transfer catalysis". *Applied Catalysis A: General*, **2006**, vol. 301, pp. 251-258.
- [71] G. V. M. Sharma, J. Janardhan Reddy, P. Sree Lakshmi, and P. Radha Krishna. "Rapid and facile Lewis acid catalysed Boc protection of amines". *Tetrahedron Letters*, **2004**, vol. 45, pp. 6963-6965.
- [72] T. Ossowski, D. Zarzeczańska, L. Zalewski, P. Niedziałkowski, R. Majewski, and A. Szymańska. "Synthesis of lysine derivatives containing aza-crown ethers and a chromophore unit". *Tetrahedron Letters*, **2005**, vol. 46, pp. 1735-1738.
- [73] G. M. Brown, P. Dubreuil, F. M. Ichhaporia, and J. E. Desnoyers. "Synthesis and properties of some α -D-alkyl glucosides and mannosides: apparent molal volumes and solubilization of nitrobenzene in water at 25 °C". *Canadian Journal of Chemistry*, **1970**, vol. 48, pp. 2525-2531.
- [74] M. J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd ed.: John Wiley, **1989**.
- [75] I. Söderberg, C. J. Drummond, D. Neil Furlong, S. Godkin, and B. Matthews. "Non-ionic sugar-based surfactants: Self assembly and air/water interfacial activity". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, vol. 102, pp. 91-97.
- [76] P. Piispanen, M. Persson, P. Claesson, and T. Norin. "Surface properties of surfactants derived from natural products. Part 2: Structure/property relationships—Foaming, dispersion, and wetting". *Journal of Surfactants and Detergents*, **2004**, vol. 7, pp. 161-167.

- [77] Y. Koide, M. Uchino, and K. Yamada. "Studies of Collectors. IX. The Flotation of a Trace Amount of Uranium by Using 2-(Alkylamino)propionohydroxamic Acid and Cotelomer-Type Surfactants Bearing Hydroxyaminocarbonyl and Pyridyl Groups". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1987**, vol. 60, pp. 3477-3483.
- [78] C. P. Brink, L. L. Fish, and A. L. Crumbliss. "Temperature-dependent acid dissociation constants (K_a , ΔH_a , ΔS_a) for some C-aryl hydroxamic acids: the influence of carbon and nitrogen substituents on hydroxamate anion solvation in aqueous solution". *The Journal of Organic Chemistry*, **1985**, vol. 50, pp. 2277-2281.
- [79] C. P. Brink and A. L. Crumbliss. "Kinetics, mechanism, and thermodynamics of aqueous iron(III) chelation and dissociation: influence of carbon and nitrogen substituents in hydroxamic acid ligands". *Inorganic Chemistry*, **1984**, vol. 23, pp. 4708-4718.
- [80] S. David. *Chimie moléculaire et supramoléculaire des sucres*: EDP Sciences Editions, **1995**.
- [81] F. P. L. Andrieux, C. Boxall, and R. J. Taylor. "The Hydrolysis of Hydroxamic Acid Complexants in the Presence of Non-oxidizing Metal Ions 1: Ferric Ions". *Journal of Solution Chemistry*, **2007**, vol. 36, pp. 1201-1217.
- [82] A. C. Olivieri, G. M. Escandar, and G. A. Ibañez. "Formation Constants of Copper(II)-Salicylic Acid Complexes From Multi-Wavelength Spectrophotometric pH Titration Data Analyzed by Alternating Least Squares Including Newton-Raphson and Gauss-Newton Procedures". *The Chemical Educator*, **2007**, vol. 12,
- [83] F. O. Libnau, A. A. Christy, and O. M. Kvalheim. "Determination of the Equilibrium Constant and Resolution of the HOD Spectrum by Alternating Least-Squares and Infrared Analysis". *Applied Spectroscopy*, **1995**, vol. 49, pp. 1431-1437.
- [84] A. Savitzky and M. J. E. Golay. "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures". *Analytical Chemistry*, **1964**, vol. 36, pp. 1627-1639.
- [85] A. Elbergali, J. Nygren, and M. Kubista. "An automated procedure to predict the number of components in spectroscopic data". *Analytica Chimica Acta*, **1999**, vol. 379, pp. 143-158.
- [86] E. Farkas, E. Kozma, M. Petho, K. M. Herlihy, and G. Micera. "Equilibrium studies on copper(II)- and iron(III)-monohydroxamates". *Polyhedron*, **1998**, vol. 17, pp. 3331-3342.
- [87] Z. Liu and F. M. Doyle. "Ion Flotation of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} Using Dodecyl-diethylenetriamine (Ddien)". *Langmuir*, **2009**, vol. 25, pp. 8927-8934.
- [88] M. Schmidt, S. K. Chatterjee, B. Dobner, and P. Nuhn. "New modified single chained glycolipids. Part 1: synthesis of deoxy and partially O-methylated glycolipids with or without a sulfur containing spacer". *Chemistry and Physics of Lipids*, **2002**, vol. 114, pp. 139-147.
- [89] G. Milkereit, M. Morr, J. Thiem, and V. Vill. "Thermotropic and lyotropic properties of long chain alkyl glycopyranosides: Part III: pH-sensitive headgroups". *Chemistry and Physics of Lipids*, **2004**, vol. 127, pp. 47-63.
- [90] M. Kishida, M. Nishiuchi, K. Kato, and H. Akita. "Chemoenzymatic Synthesis of n-Hexyl and O- β -D-Xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosides". *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **2004**, vol. 52, pp. 1105-1108.
- [91] S. Kontantinović, J. Predojević, B. Mojsilović, and S. Gojković. "Synthesis of C7-C16-alkyl glycosides: Part III $\frac{3}{4}$ Synthesis of alkyl D-galactopyranosides in the presence of tin(IV) chloride as a Lewis acid catalyst". **2002**, vol. 41B, pp. 598-603.
- [92] N. Ferlin. "Synthèse et propriétés de tensioactifs chélatants des métaux dérivés de glucose". **2008**.

Diego Grassi

Polímeros

Capítulo 3

3. Polímeros con grupos sustituyentes tetrazólicos

3.1. Introducción

En el presente capítulo se describe la síntesis, caracterización y utilización de un polímero modificado obtenido a partir de una fibra comercial de poliacrilonitrilo (FPAN). La modificación química se realiza mediante una cicloadición dipolar 1,3 utilizando azida sódica como reactivo, lo que permite obtener un polímero con sustituyentes tetrazólicos (MFPAN) los cuales le otorgan la capacidad de interactuar con metales y le confiere características ácidas.

MFPAN es soluble en medios acuosos a pH neutros a básicos, pero en medio ácido se protona e insolubiliza.

Una solución de MFPAN en agua es capaz de interactuar con metales pesados si la relación metal / polímero supera un determinado umbral. Cuando se mezcla una solución de MFPAN con una solución conteniendo iones Cu(II) , Pb(II) o Cd(II) se produce la aparición de un precipitado solamente si la relación excede dicho umbral. Utilizando relaciones inferiores al mismo, no se produce ninguna precipitación. Este precipitado es el producto de interacción entre el metal y MFPAN, el cual es identificado como MFPAN-Metal.

Una vez separado el sólido formado de las aguas madre, pueden recuperarse cuantitativamente el polímero y el metal mediante un cambio de pH. Para esto, el sólido es tratado con una solución de HCl 0,1N; provocando la liberación del metal a la solución mientras el polímero permanece insoluble protonado y es identificado como MFPAN-R. Por neutralización de este polímero recuperado se obtiene una solución de MFPAN capaz de ser reutilizada en futuros tratamientos de soluciones acuosas de metales.

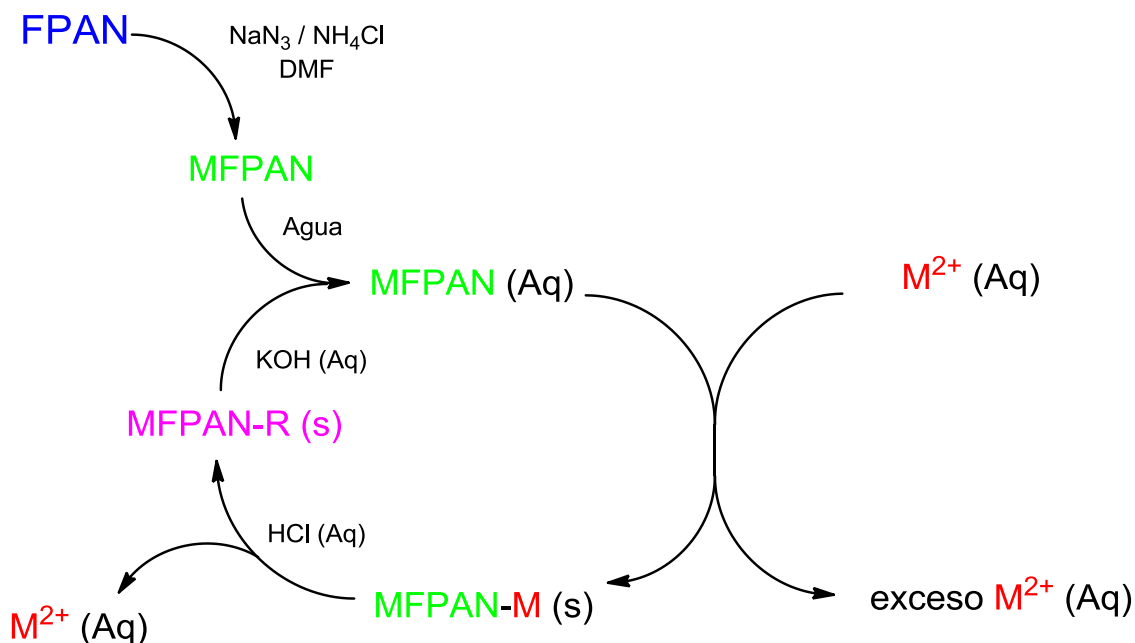


Figura 3-1. Esquema sobre la obtención y utilización del polímero derivado de poliacrilonitrilo para la remoción de metales pesados de efluentes acuosos.

En la Figura 3-1 se esquematiza el proceso por el cual se obtiene y utiliza MFPAN para remoción de metales pesados de efluentes acuáticos.

3.1.1. Uso de polímeros para remoción de metales pesados

Recientemente varios materiales poliméricos han sido utilizados para la remoción de metales pesados. Los polímeros son utilizados mayormente como sorbentes sólidos o en el proceso conocido como ultrafiltración realizada por polímeros (PEUF) [1].

Los polímeros modificados han demostrado ser capaces de interaccionar fuertemente con metales [2-4] haciendo atractiva su utilización para el tratamiento de aguas residuales. Así mismo es bien conocido el hecho de que es más segura y sencilla la modificación de materiales poliméricos que la síntesis de los mismos a partir de sus correspondientes monómeros. Esta consideración se debe principalmente a dos factores:

- La utilización de polímeros ya constituidos evita el uso de olefinas que en la mayoría de los casos son tóxicas.
- Esta metodología permitiría el reuso de polímeros que en muchos casos generan desperdicios muy persistentes en el ambiente.

De esta manera el rediseño de materiales poliméricos con el objetivo de otorgarles afinidad por metales pesados ha adquirido un creciente interés [5].

Gong [6] sintetizó fibras quelantes de poli(acrilimidazol) a partir de fibras comerciales de acrilonitrilo, con el objetivo de utilizarlas en la separación y preconcentración de trazas de Au(III), Hg(II) y Pd(IV) de soluciones acuáticas. Liu [7] describe la síntesis y caracterización de una nueva clase de fibras quelantes para la remoción selectiva de trazas de Hg(II) y Cs(I).

En los últimos años se ha despertado un gran interés en la obtención de materiales híbridos entre polímeros conteniendo sustituyentes triazoles o tetrazoles y metales, para su utilización en diversas aplicaciones. Las publicaciones de nuevas estructuras de este tipo de compuestos híbridos ha crecido exponencialmente en este periodo, como se muestra en la Figura 3-2.

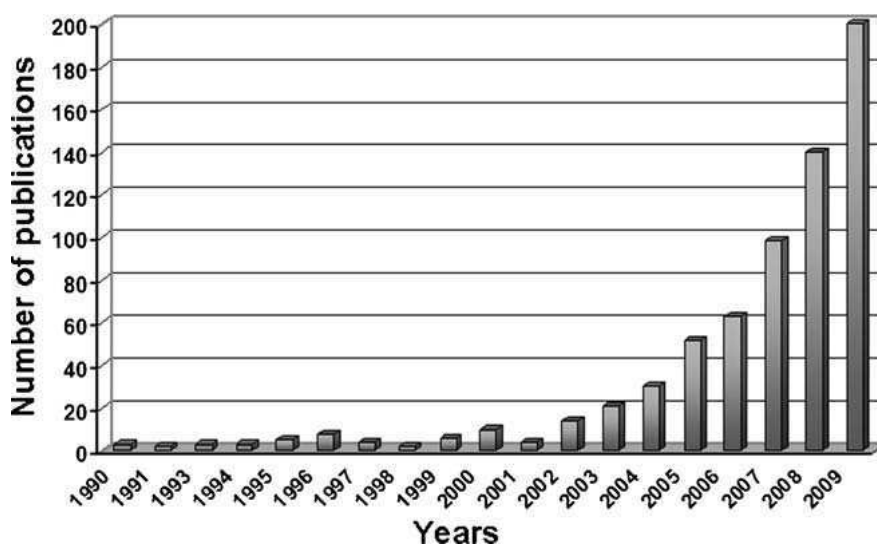


Figura 3-2. Progresión en la caracterización de polímeros coordinantes conteniendo sustituyentes triazoles y/o tetrazoles. Reproducido de [8].

En el presente trabajo se utilizaron materiales sintetizados a partir de fibras textiles de un copolímero mayoritariamente constituido por acrilonitrilo para la remoción de metales pesados. En la bibliografía se encuentran algunas aplicaciones ambientales para la remoción de tóxicos de efluentes acuosos utilizando materiales obtenidos por modificación química de poliacrilonitrilo (PAN). La diversidad de tóxicos tratados es amplia: contaminantes orgánicos como colorantes, hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros [9-11], aniones inorgánicos como nitratos y boratos [12, 13] y mayormente metales pesados. La utilización de polímeros derivados de PAN se resumen en la Tabla 3-1.

Polímero utilizado	Metales pesados	Mecanismo	Referencia
Poliacrilonitrilo / polipirrol (PAN/PPy)	Cr(VI)	Intercambio aniónico	[14]
Poliacrilonitrilo aminado (APAN)	Ag(I), Cu(II), Pb(II) y Fe(II)	Sorción (Langmuir)	[15]
PAN/PPy/ MnO ₂	Pb(II)	Sorción (Langmuir)	[16]
PAN funcionalizado con etilendiamina	Hg(II), Fe(III), Pb(II), Ag(I) y Zn(II)	Sorción	[17]
PAN / N-Clorsulfonamida / poliestireno	Hg(II)	s. d	[18]
PAN / fosfomolibdato de amonio	Co(II), Sr (II) y Cs (II)	Sorción	[19]
PAN oxidado	Cu(II) y Pb(II)	s. d	[20]
Fibra poliamino policarboxi derivada de FPAN	Cd(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II) y Hg(II)	Coordinación	[21]
PAN fosforilado (P-PAN)	Pb(II), Cu(II), Cd(II) y Ag(I)	Sorción	[22]
Amidoxima obtenida a partir de PAN	U(VI)	Coordinación	[23]
1-amino 1,3,4-tiadizol poliacrilonitrilo (PAN-ATD)	Hg(II)	Coordinación	[24]
Material compuesto por PAN y nanopartículas de silicio	Th(IV), U(VI), Cd(II) y Ni(II)	Sorción (Langmuir)	[25]
APAN	Cr(III) y Cr(VI)	s. d	[26]
APAN	Cu(II)	Sorción (Langmuir)	[27]

Tabla 3-1. Informes bibliográficos sobre remoción de metales pesados utilizando polímeros obtenidos a partir de FPAN. s. d: sin datos.

3.1.2. Síntesis de polímeros con grupos funcionales azoicos

Es un hecho conocido que los heterociclos y en particular los *N*-heterociclos poseen la capacidad de coordinar metales [28], lo que motiva la introducción de estos grupos funcionales en una cadena polimérica.

Una manera sencilla de obtener polímeros funcionalizados con heterociclos nitrogenados es la cicloadición dipolar 1,3 sobre los grupos nitrilo utilizando azida sódica.

La cicloadición dipolar 1,3 (1,3-DPCA) fue descrita en primer lugar por Huisgen en 1963 [29], y es esquematizada en la Figura 3-3.

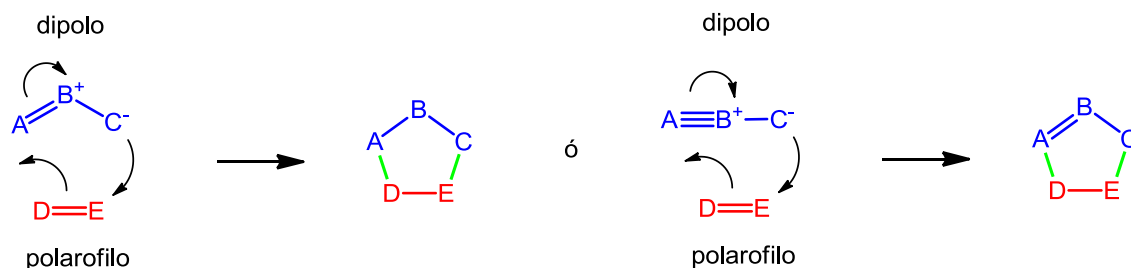


Figura 3-3. Esquema de la 1,3-DPCA

Los 1,3-dipolos tienen un sistema π consistente en dos orbitales llenos y uno vacío y son análogos al anión alilo o propargilo. Cada 1,3-dipolo tiene al menos una estructura de resonancia con cargas opuestas en relación 1,3. Esta es la característica estructural que conduce al nombre 1,3-dipolo. Los dipolarófilos deben contar con un orbital π , pudiendo ser alquenos sustituidos, alquinos y otros grupos funcionales tales como carbonilo, imina, azo, nitroso y nitrilo. Debido a la amplia gama de estructuras que pueden servir ya sea como 1,3-dipolo o como un dipolarófilo, la 1,3-DPCA es una reacción muy útil para la construcción de anillos heterocíclicos de cinco miembros.

Los dipolos pueden ser del tipo anión alilo o propargilo, en la Figura 3-4 se muestran los tipos de dipolos utilizables.

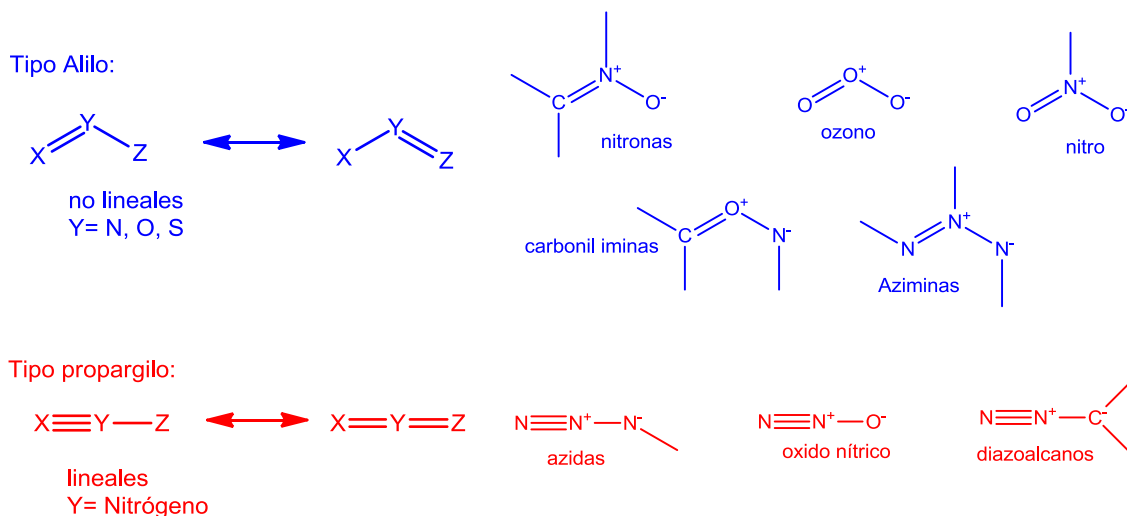


Figura 3-4. Tipos de dipolos utilizables para la 1,3-DPCA.

Un muy elegante tratamiento de las 1,3-DPCA es abordado por la teoría de los orbitales moleculares de frontera presentado por Houk [30, 31].

Los cambios de orbitales en las reacciones 1,3-DPCA implican cuatro electrones π del 1,3-dipolo y dos del dipolarófilo. En la mayoría de los casos, la reacción es una cicloadición concertada [$\pi 2s + \pi 4s$]. Los reactivos se aproximan uno a otro en planos paralelos, habiendo una interacción entre orbitales HOMO-LUMO complementarios [32], Figura 3-5.

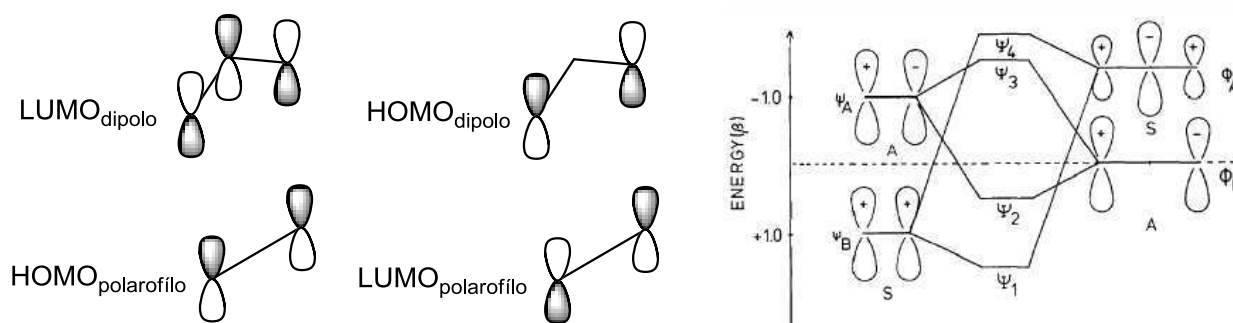


Figura 3-5. Interacción de OM en la cicloadición 1,3-dipolar.

Las 1,3-DPCA se clasifican en tres tipos, dependiendo de la energía relativa de los orbitales del dipolo y dipolarófilo. Estos son: controlado HO (mayormente interacción del HO del dipolo con el LU del dipolarófilo), controlado HO-LU (ambas interacciones son grandes), y controlada LU (la mayor interacción se produce entre el LU del dipolo con el HO del dipolarófilo). Estos son los tipos I, II y III respectivamente, los que se esquematizan en la Figura 3-6.

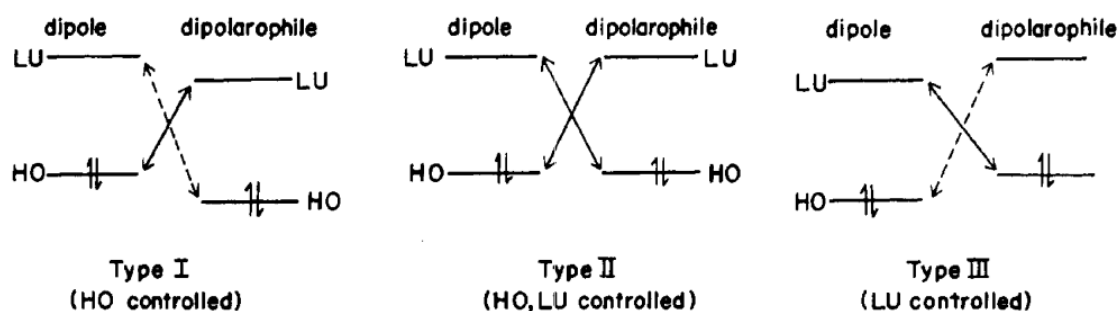


Figura 3-6. Tipos de 1,3-DPCA, reproducido de [31].

Cualitativamente, sustituyentes que aumentan la energía del HO del dipolo (R, X, C) o disminuyen la energía del LU del dipolarófilo (C, Z) favorecerán las reacciones controladas HO y desfavorecerán las reacciones controladas LU. Por el contrario, los sustituyentes que disminuyen la energía del LU del dipolo (C, Z) o aumenta la del HO del dipolarófilo (R, X, C) favorecen las reacciones controladas LU y desfavorecen las reacciones controladas HO. Las reacciones controladas HO-LU serán aceleradas por un aumento de la energía de ambos orbitales. Donde -R corresponde a radicales alquilo, -C a cadenas conjugadas, -X a cadenas ricas en electrones y -Z a cadenas pobres en electrones.

La regioselectividad de esta reacción está controlada por las energías relativas de los orbitales de frontera. A su vez dicha estabilidad relativa depende de la naturaleza de los sustituyentes ya que estos modifican la polarización del dipolarófilo. El control se muestra en la Figura 3-7.

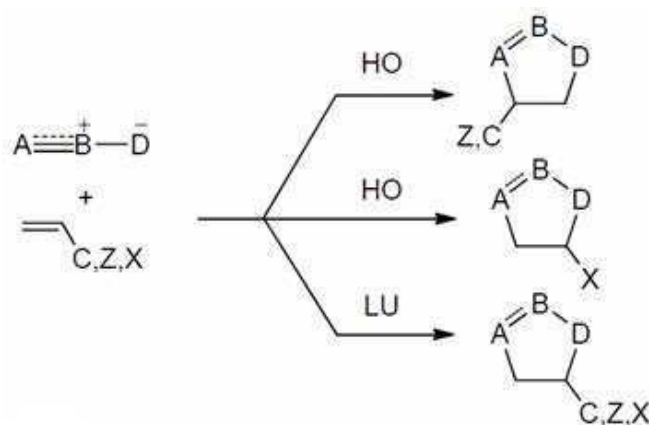


Figura 3-7. Regioisómeros esperados para control HO o LU.

3.1.3. Propiedades químicas de los grupos tetrazoles

Los grupos tetrazólicos poseen propiedades ácido-base y tautomerismo [33].

Los tetrazoles neutros pueden existir en 2 formas tautoméricas, la 1-H y la 2-H, Figura 3-8.

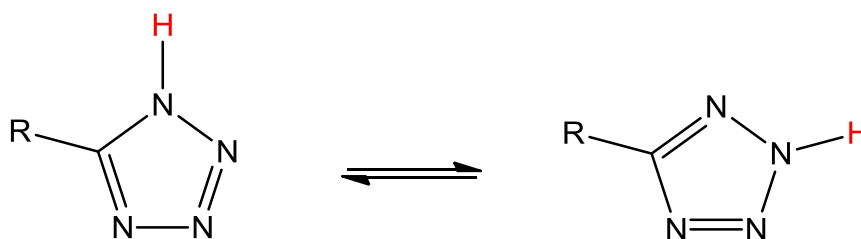


Figura 3-8. Formas tautoméricas del tetrazol.

Los tetrazoles son anfóteros, siendo ácidos relativamente fuertes, pero también se comportan como bases débiles en medios fuertemente ácidos. En la Figura 3-9, se muestran los equilibrios ácido-base de tetrazoles, teniendo valores de constantes de acidez en el rango $-5 < pK_{a1} < -1$; $0 < pK_{a2} < 5$.

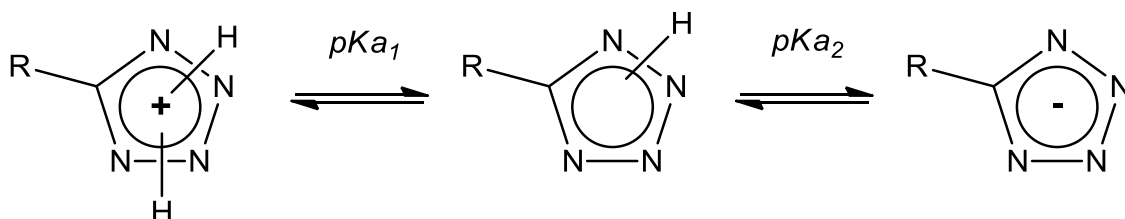


Figura 3-9. Propiedades ácido-base de los tetrazoles.

La existencia de todos estos equilibrios químicos complica en algún grado los estudios espectroscópicos de estos grupos funcionales.

3.2. Experimental

En el presente trabajo se realizaron modificaciones sobre fibras de un copolímero comercial constituido mayoritariamente poliácilonitrilo (FPAN) con el objetivo de obtener

materiales poliméricos capaces de remover metales pesados de efluentes acuosos. El material de partida FPAN, es fácilmente accesible y de escaso valor.

La modificación química sobre FPAN consiste en una cicloadición dipolar 1,3 mediante la cual se obtiene un polímero con grupos funcionales tetrazolicos laterales a la cadena principal, el que fue denominado (MFPAN).

En esta reacción los grupos nitrilo del FPAN (dipolarófilos) reaccionan con la azida de amonio formada *in situ* (dipolo) produciendo los grupos tretrazoles característicos del MFPAN.

3.2.1. Material polimérico de partida FPAN

Como producto de partida se utilizó un terpolímero comercial en fibras donado por Compañía de Acrílico S. A. El material posee un peso molecular medio másico de 100000 M_w y la siguiente composición en unidades monoméricas: acrilonitrilo (AN), acrilato de metilo (MA) y metalil sulfonato de sodio (SMAS) en relación [91,5:8,0:0,5 %].

La caracterización del material de partida se presenta en la sección 3.2.1.1.

3.2.1.1. Caracterización de FPAN

El análisis elemental evidencia la presencia de alrededor de 2% de agua. Este nivel no puede ser disminuido por secado a presión reducida y bajo reflujo de tolueno, lo es atribuido al atrapamiento de las moléculas de agua en el interior del polímero.

El espectro RMN- ^{13}C se muestra en la Figura 3-10, y fue obtenido a 50 MHz en DMSO- d_6 y 67114 scans para análisis de tacticidad.

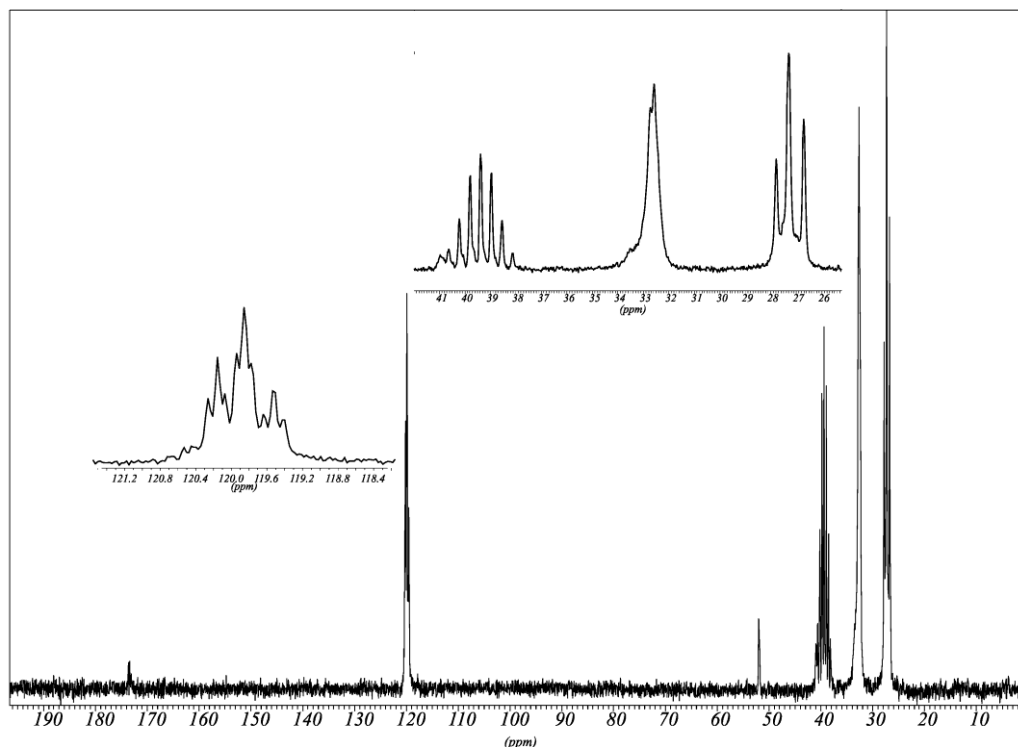


Figura 3-10. Espectro RMN- ^{13}C de FPAN en DMSO- d_6 .

El espectro muestra un grupo de señales a 173,4 ppm y un pico a 51,9 ppm, correspondiente a los grupos funcionales carbonilo y metilo del MA. Usando la señal del

carbono terciario del acrilonitrilo (AN) se llevó a cabo el análisis de triadas, calculando la siguiente tacticidad: sindiotático: 23,2%; heterotático: 45,3% y isotático: 31,2%. Estos resultados están en acuerdo con la naturaleza atáctica de FPAN.

Los microanálisis efectuados sobre el polímero de partida se muestran en la Tabla 3-2, junto con los valores teóricos calculados.

	C (%)	H (%)	N (%)
Experimental	64.82	5,91	23,96
Calculado	64,85	5,83	23,48

Tabla 3-2. Microanálisis de FPAN.

3.2.2. Obtención de polímero MFPAN

Se disuelven 8,3 g del producto de partida, FPAN, en 150 mL de DMF. La mezcla se transfiere a un balón. A continuación, se adicionan (25,5 g; 0,39 mmol) de azida sódica, y (20,9 g; 0,39 mmol) de cloruro de amonio bajo agitación magnética y se calienta a reflujo durante 6 horas. La mezcla sobrenadante es dializada y posteriormente el contenido del tubo de diálisis es evaporado a presión reducida.

El sólido obtenido se disuelve en metanol y es reprecipitado por adición de acetato de etilo y posterior secado en estufa de vacío. De esta manera se obtiene MFPAN, Figura 3-11.

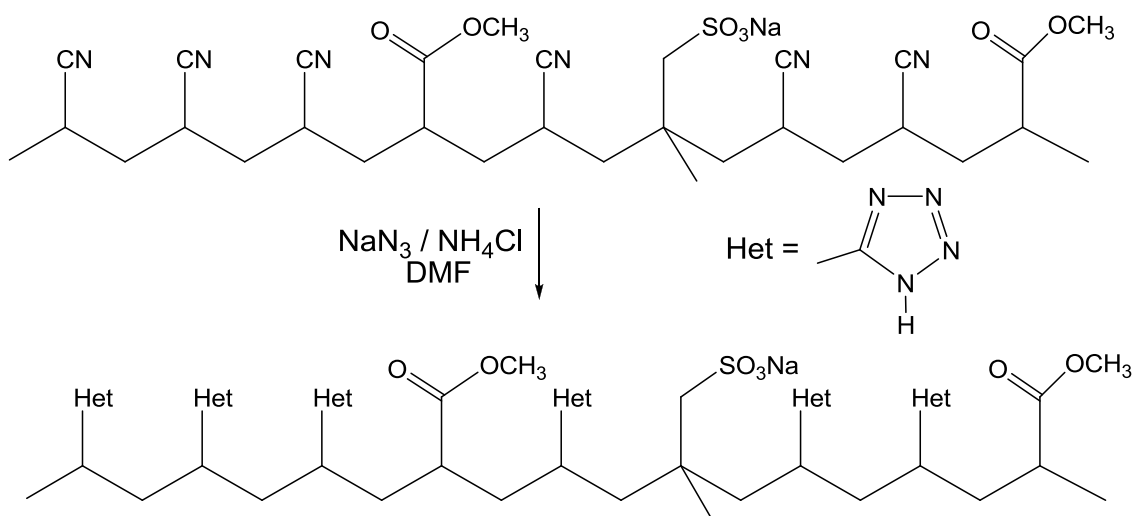


Figura 3-11. Modificación química para la obtención de MFPAN.

El análisis elemental revela la presencia de un 6% de agua, la que no puede ser eliminada por secado debido a que es solvente ocluido entre las cadenas de polímero. Además a partir de dichos datos, se puede calcular el grado de conversión de los grupos nitrilos en tetrazol, obteniendo un conversión del 89%.

El producto fue caracterizado además por RMN- ^1H y ^{13}C , Espectroscopia UV-Visible e infrarroja y por análisis térmicos. Ver sección 0.

3.2.2.1. Caracterización de MFPAN

3.2.2.1.1. RMN- ^{13}C

El espectro fue obtenido en D_2O y es mostrado en la Figura 3-12. Se observan dos grupos de señales a campos bajos, una centrada a 121 ppm (b) que corresponde a la lo grupos nitrilos remantes y otra 160 ppm (a) la cual es asignada a los carbonos cuaternarios de los grupos tetrazoles. Las señales a 27,7 y 36,9 ppm (f y d) son atribuidas respectivamente al metino y metileno de las unidades de acrilonitrilo remanentes. Mientras que las señales a 32,2 y 39,8 ppm (e y c) corresponden al metino y metileno de los grupos tetrazoles.

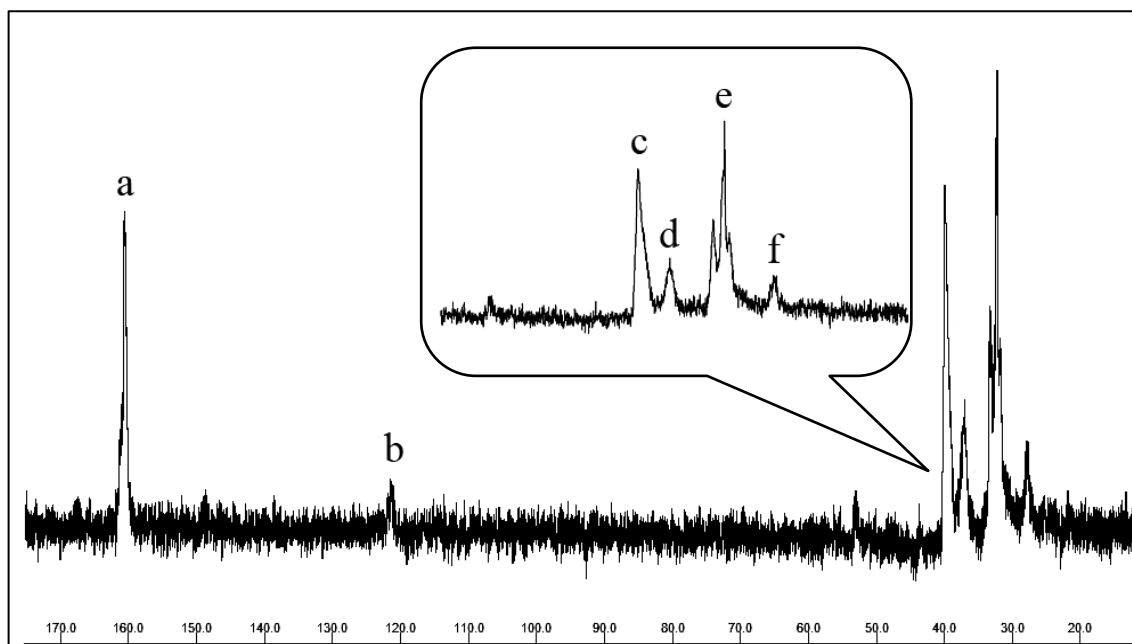


Figura 3-12. Espectro RMN- ^{13}C de MFPAN en D_2O .

3.2.2.1.2. UV-Visible (UV-Vis)

En la Figura 3-13 se muestran los espectros UV-Vis de FPAN y MFPAN obtenidos en DMF. El espectro electrónico de FPAN (traza suave) muestra una débil banda con máximo de absorción por debajo de los 280 nm, la cual corresponde a los grupos nitrilo. Por el contrario el espectro de MFPAN (traza fuerte) exhibe una banda un poco mas intensa en posiciones cercanas, pero con un ligero hombro a 355 nm.

Frente a una pequeña adición de ácido, se producen cambios en el espectro UV-Vis de MFPAN, estos cambios de deben a modificaciones de la banda de absorción $\pi-\pi^*$ debidas a cambios en la estructura electrónica de la especie desprotonnadas [34], Figura 3-14.

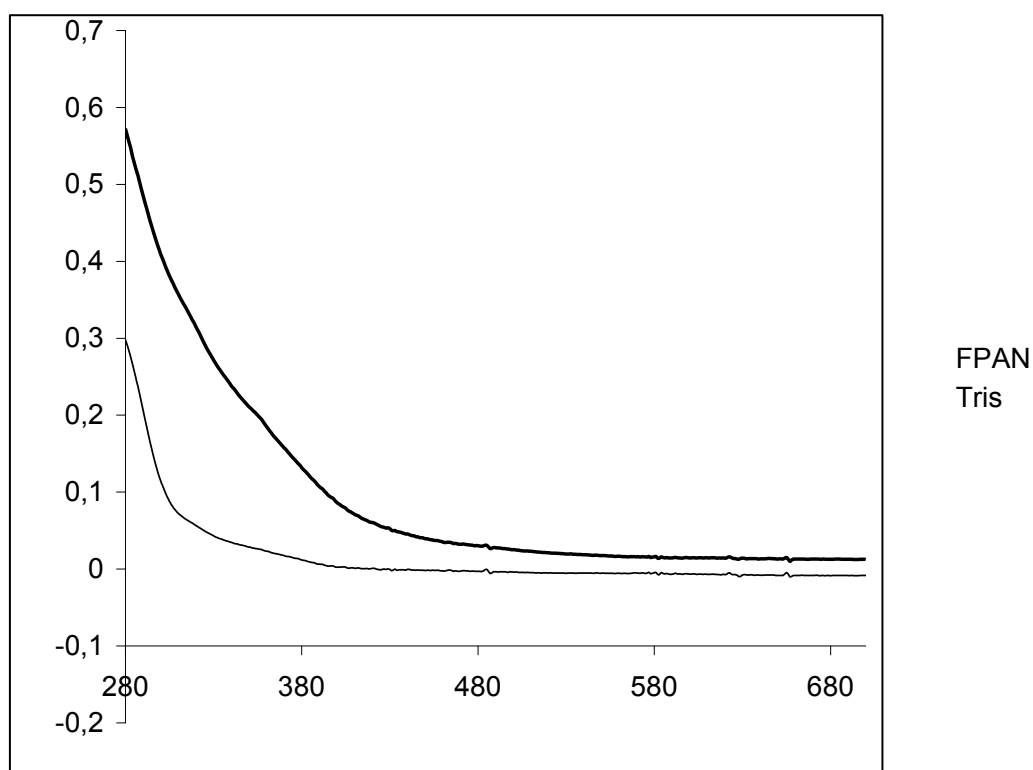


Figura 3-13. Espectros UV-Vis de FPAN (traza suave) y MFPAN (traza fuerte).

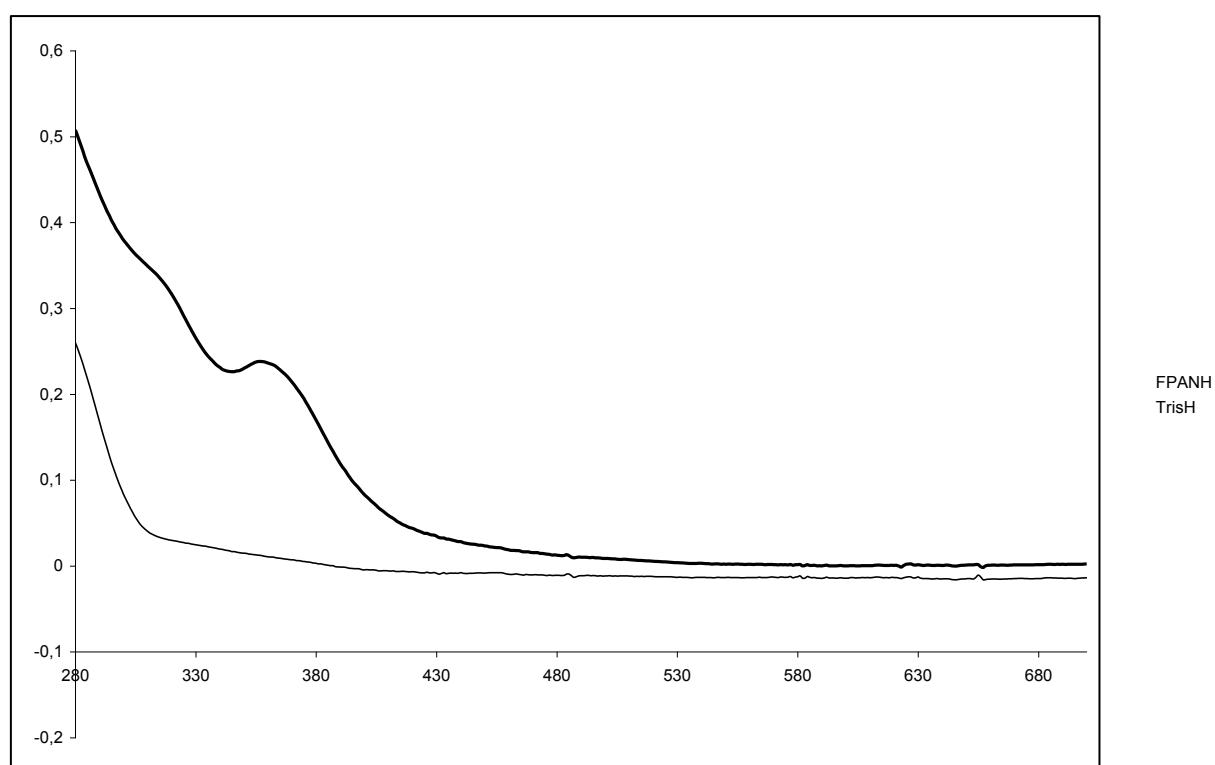


Figura 3-14. Espectros UV-Vis de FPAN (traza suave) y MFPAN en medio ácido (traza fuerte).

3.2.2.1.3. Espectros Infrarrojo

El espectro FT-IR del material de partida y del polímero modificado se muestra en la Figura 3-15. El espectro de FPAN muestra una banda ancha en el rango $3550\text{--}3628\text{ cm}^{-1}$, atribuida a la vibración de O-H (stretch) proveniente de agua atrapada en la estructura del polímero, este hecho es concordante con los datos provenientes del microanálisis. Presenta además una banda en el rango $2877\text{--}2947\text{ cm}^{-1}$ debida a C-H y una muy intensa a 2245 cm^{-1} (grupo $\text{C}\equiv\text{N}$). En contraste, MFPAN exhibe una drástica disminución de la señal del grupo nitrilo a 2243 cm^{-1} y bandas de intensidad media a $1558\text{ y }1471\text{ cm}^{-1}$ atribuibles al C=N del grupo tetrazol.

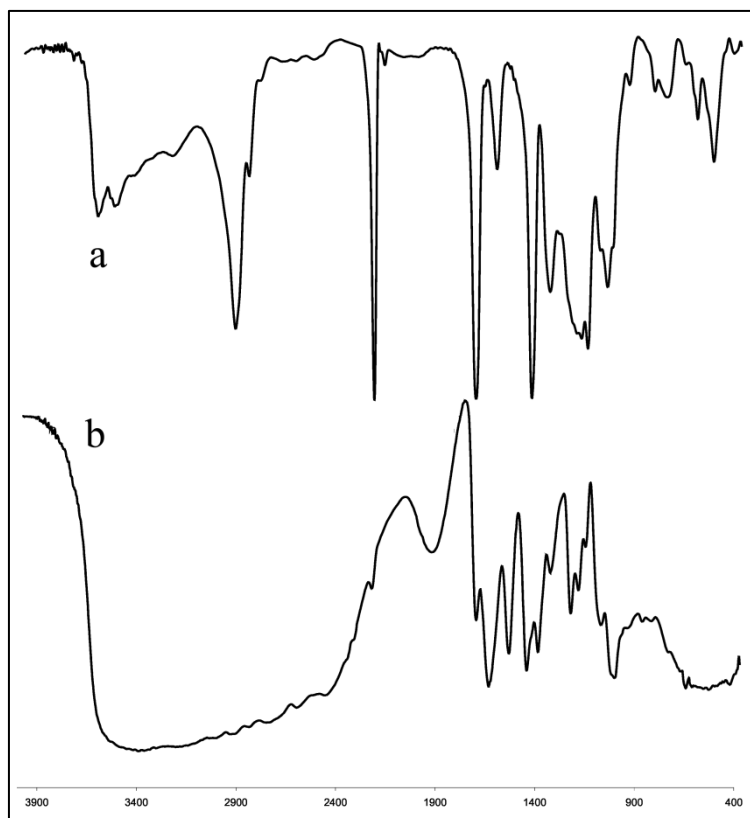


Figura 3-15. Espectros vibracionales de los polímeros FPAN (a) y MFPAN (b).

3.2.2.1.1. Microanálisis

Los microanálisis efectuados sobre el polímero modificado se muestran en la Tabla 3-3, junto con los valores teóricos calculados.

	C (%)	H (%)	N (%)
Experimental	44,66	5,42	30,91
Calculado	44,46	4,99	30,55

Tabla 3-3. Microanálisis de MFPAN.

3.2.3. Interacción con metales pesados

Para estudiar la interacción entre el polímero modificado MFPAN y los metales pesados se realizaron experiencias con soluciones de un único metal en diferentes relaciones de

concentración metal / polímero. Los metales ensayados fueron Cu(II), Pb(II) o Cd(II), y las soluciones fueron preparadas a partir de sales neutras de grado analítico.

Cuando se toma una solución de MFPAN y se van agregando bajo agitación permanente pequeñas cantidades de solución de metal, inicialmente se observa una fase líquida homogénea. Pero en cierto punto al adicionar una pequeña cantidad extra de metal se observa la aparición de una gran masa de precipitado. En el caso de Cu(II) es azul, mientras que en el caso de los otros metales es blanco. Por agregado subsiguiente de metal a la mezcla no se producen cambios apreciables.

Estas experiencias sugieren la existencia de una cantidad umbral de metal para la aparición de precipitado.

3.2.3.1. *Determinación de la pseudo-estequiometría*

Para cada metal se prepararon mezclas en distintas relaciones de masa metal / polímero. Para mantener el volumen constante a cada tubo se agregó previamente la cantidad de agua necesaria. Una vez producida la mezcla se homogeneizó en vortex y posteriormente se centrifugó el líquido sobrenadante. Se registró el pH de la solución remanente con papel indicador graduado cada 0,5 unidades, encontrándose en todos los casos entre 4,5 y 5,5.

Las muestras fueron analizadas por plasma acoplado inductivamente con detección óptica (ICP-OES). Las cantidades de metal en el precipitado y la solución fueron calculadas según la Ecuación 3-1.

$$m_s(mg) = \frac{V \cdot C_s}{1000} ; m_p(mg) = \frac{V \cdot (C_0 - C_s)}{1000}$$

Donde V es el volumen del experimento expresado en mL, C_0 y C_s son las concentraciones de metal inicial y en sobrenadante respectivamente, en $mg.L^{-1}$.

Ecuación 3-1. Cálculo de las masas de metal en el sobrenadante (m_s) y el precipitado (m_p).

Para cada metal se construyeron gráficos mostrando la cantidad metal en el precipitado (m_p) y en el sobrenadante (m_s) en función de la cantidad de metal agregada inicialmente.

Para los tres metales ensayados el comportamiento es idéntico, a bajas cantidades de metal adicionado no se observa precipitado y la cantidad medida en el sobrenadante es estadísticamente indistinguible de la adicionada ($y \cong x$). A partir de un determinado umbral se produce precipitación, pero la masa del metal en el mismo no aumenta con la cantidad de metal adicionada, si no que se mantiene constante, a partir de dicho umbral la cantidad de metal en el sobrenadante correlaciona perfectamente con la cantidad de metal adicionada ($y \cong x + b$). Los gráficos se muestran en la Figura 3-16 a Figura 3-18, para Pb(II), Cd(II) y Cu(II) respectivamente.

Los valores experimentales se presentan en la sección 3.4.1.1.

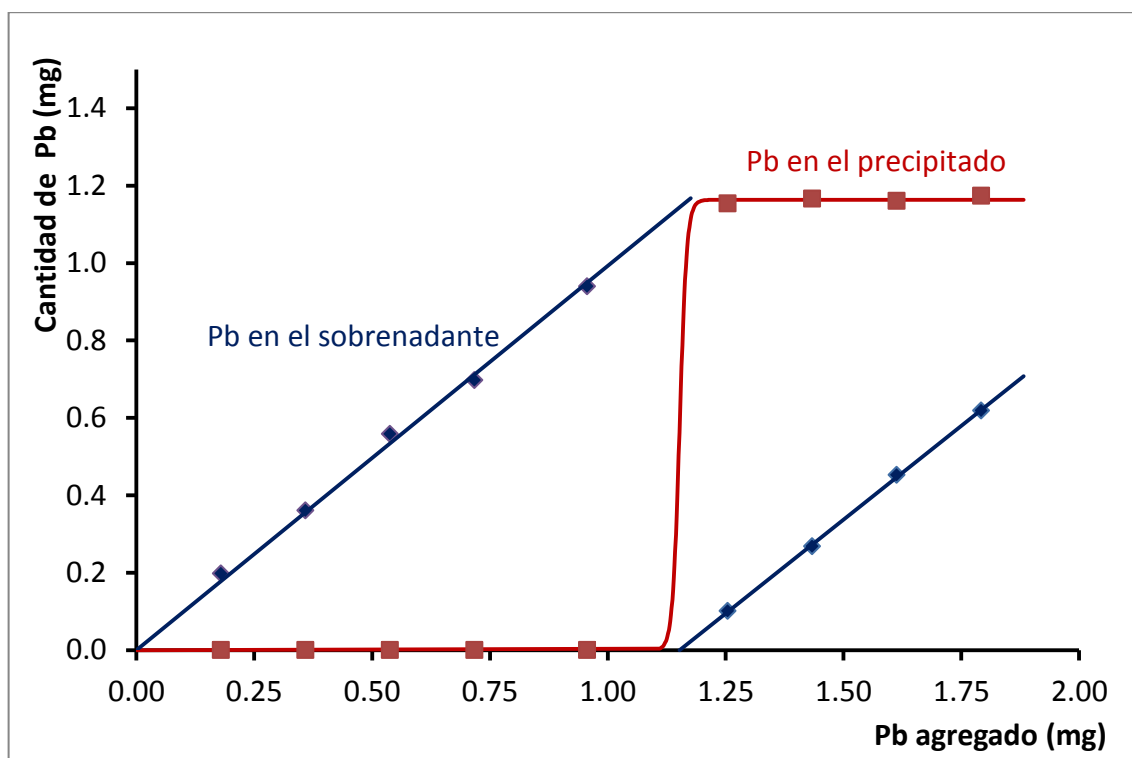


Figura 3-16. Cantidad de plomo en el sobrenadante (azul) y en el precipitado (marrón) en función de la cantidad de plomo adicionada. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las trazas a ajustes matemáticos de los mismos.

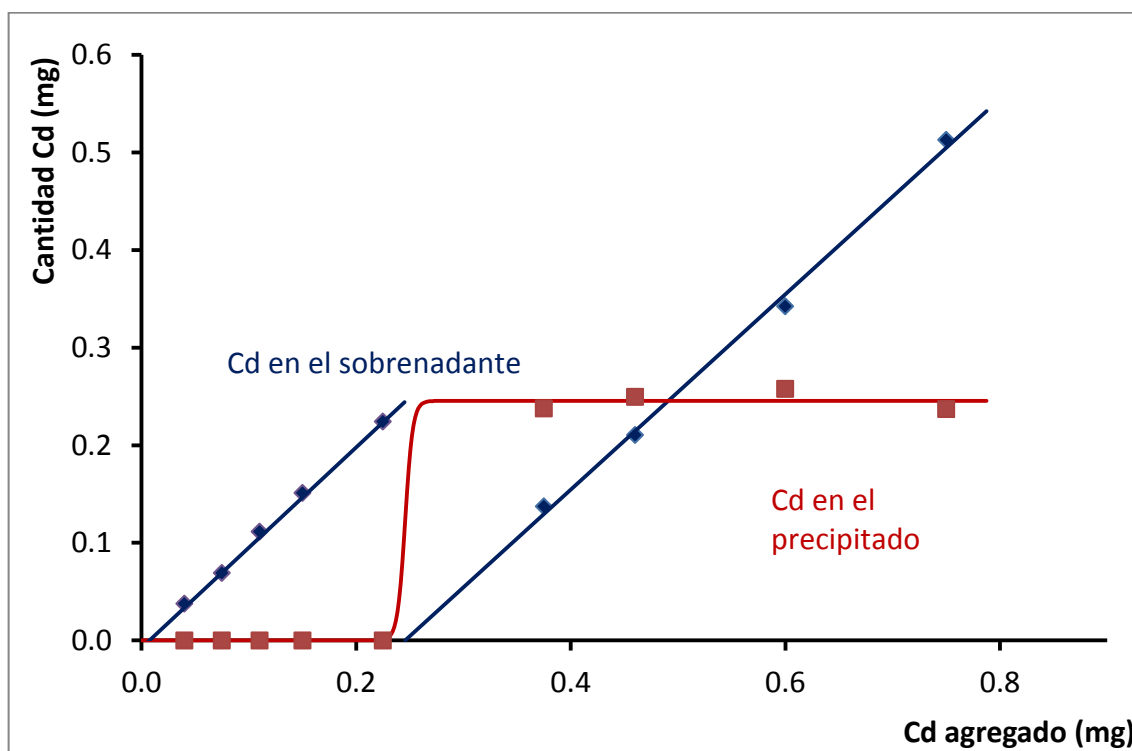


Figura 3-17. Cantidad de cadmio en el sobrenadante (azul) y en el precipitado (marrón) en función de la cantidad de cadmio adicionada. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las trazas a ajustes matemáticos de los mismos.

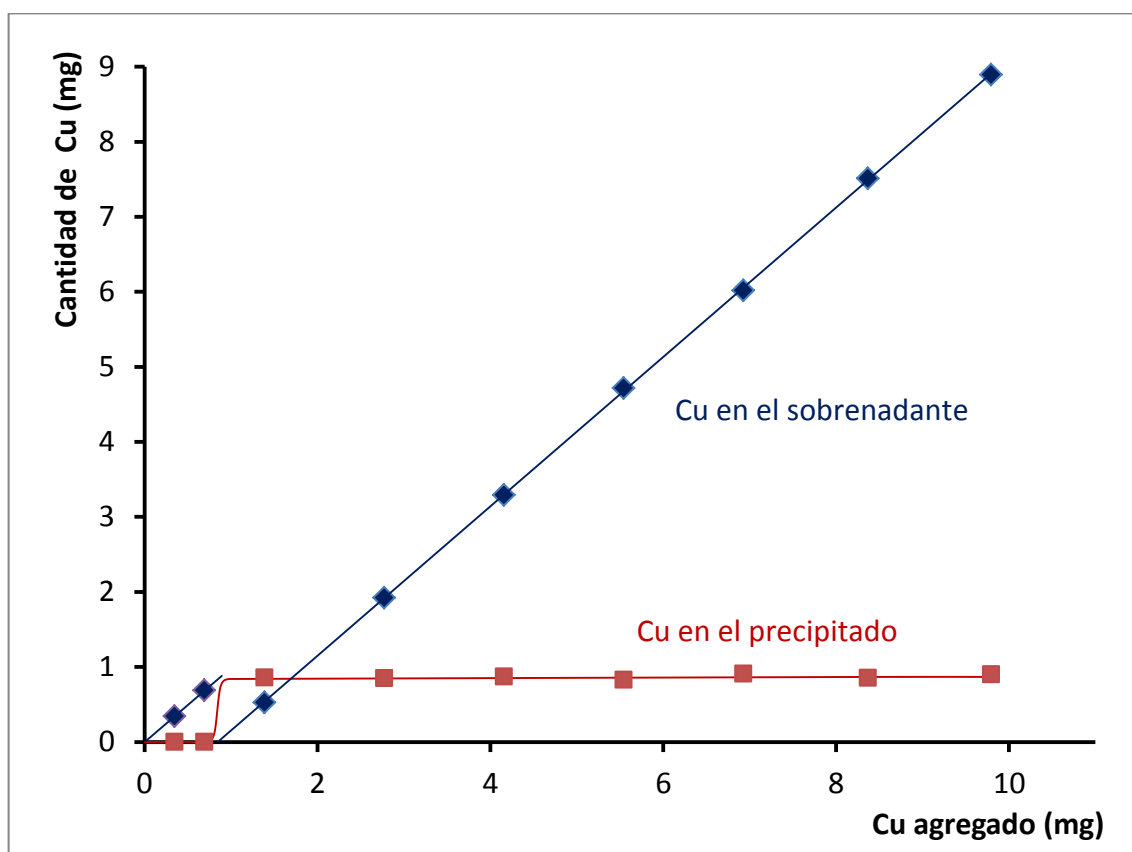


Figura 3-18. Cantidad de cobre en el sobrenadante (azul) y en el precipitado (marrón) en función de la cantidad de cobre adicionada. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las trazas a ajustes matemáticos de los mismos.

Para determinar este umbral, se ajustó mediante una recta la gráfica de cantidad de metal en el sobrenadante en función de la cantidad de metal agregado, en la zona donde aparece precipitado. La extrapolación de dicha recta hasta la abscisa al origen representa la mínima cantidad de metal necesario para producir precipitación, mientras que la extrapolación de la bandas de confianza permite calcular la incertidumbre en dicho parámetro. El procedimiento esquemático se muestra en la Figura 3-19.

La extrapolación de dichas rectas y sus respectivas bandas de confianza al origen permiten calcular umbral para los metales utilizados con su respectiva incertidumbre, los resultados se resumen en la Tabla 3-4.

El hecho de que todos los metales presenten valores tan semejantes entre sí, es un hecho muy interesante y sugiere un que existe un único mecanismo de interacción para los 3 metales utilizados.

Teniendo en cuenta la composición inicial de MFPAN, y los umbrales comunes obtenidos, puede calcularse una relación *pseudo*-estequiométrica para la interacción de los grupos tetrazólicos en el polímero y los metales pesados de 6:1 en relación molar.

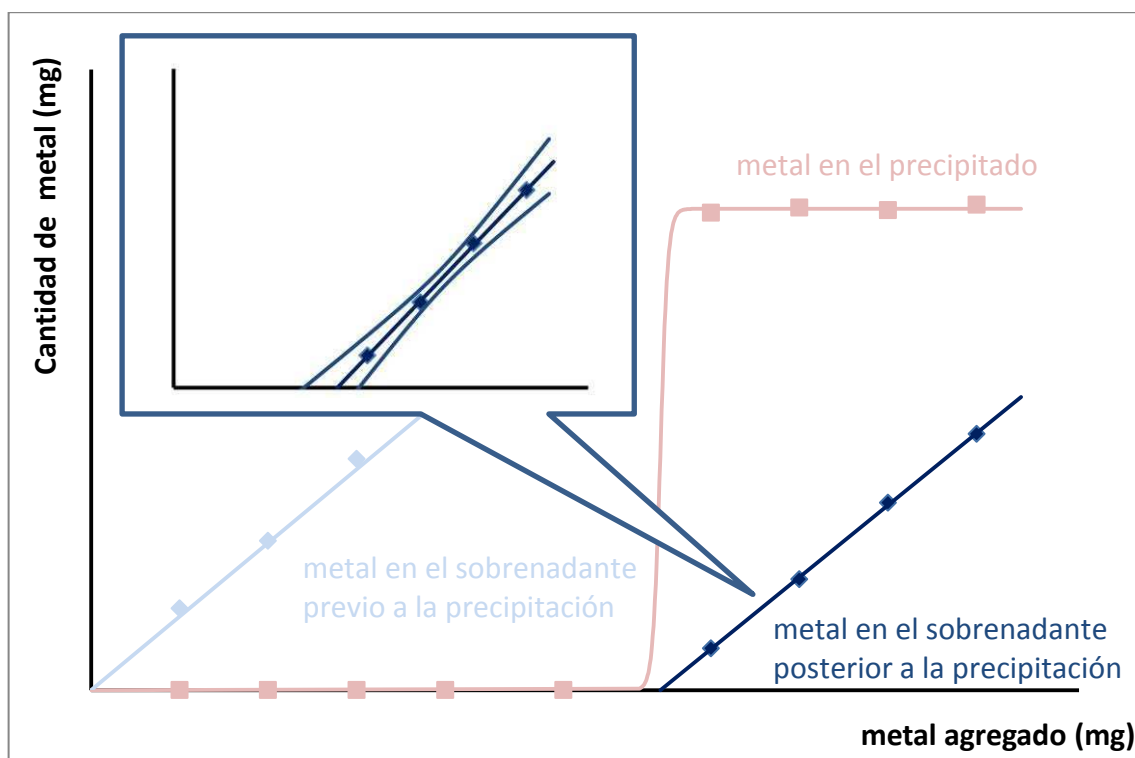


Figura 3-19. Esquema de cálculo del umbral de precipitación.

Metal	mg Metal / mg Polímero	$\mu\text{Mol Metal} / \text{mg Polímero}$
Cu(II)	$0,096 \pm 0,004$	$1,51 \pm 0,06$
Cd(II)	$0,17 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,3$
Pb(II)	$0,27 \pm 0,01$	$1,31 \pm 0,06$

Tabla 3-4. Umbral calculadas para cada uno de los metales ensayados.

Los análisis efectuados por ICP-OES, permiten obtener además, el tenor de metal en el sólido formado, en la Tabla 3-5, se presenta el contenido dicho nivel para los tres metales ensayados.

Metal	Concentración de metal (g/100g de pptado)
Cu(II)	8,8
Cd(II)	14,6
Pb(II)	21,3

Tabla 3-5. Concentración de metal en los precipitados calculados en base a los resultados de la espectroscopia atómica.

3.2.3.2. *Capacidad de reutilización de MFPAN y balances de masa en la interacción metal polímero*

Con el objetivo de estudiar la posible reutilización del polímero y la recuperación del metal aislado del efluente, se llevaron a cabo una nueva serie de experiencias.

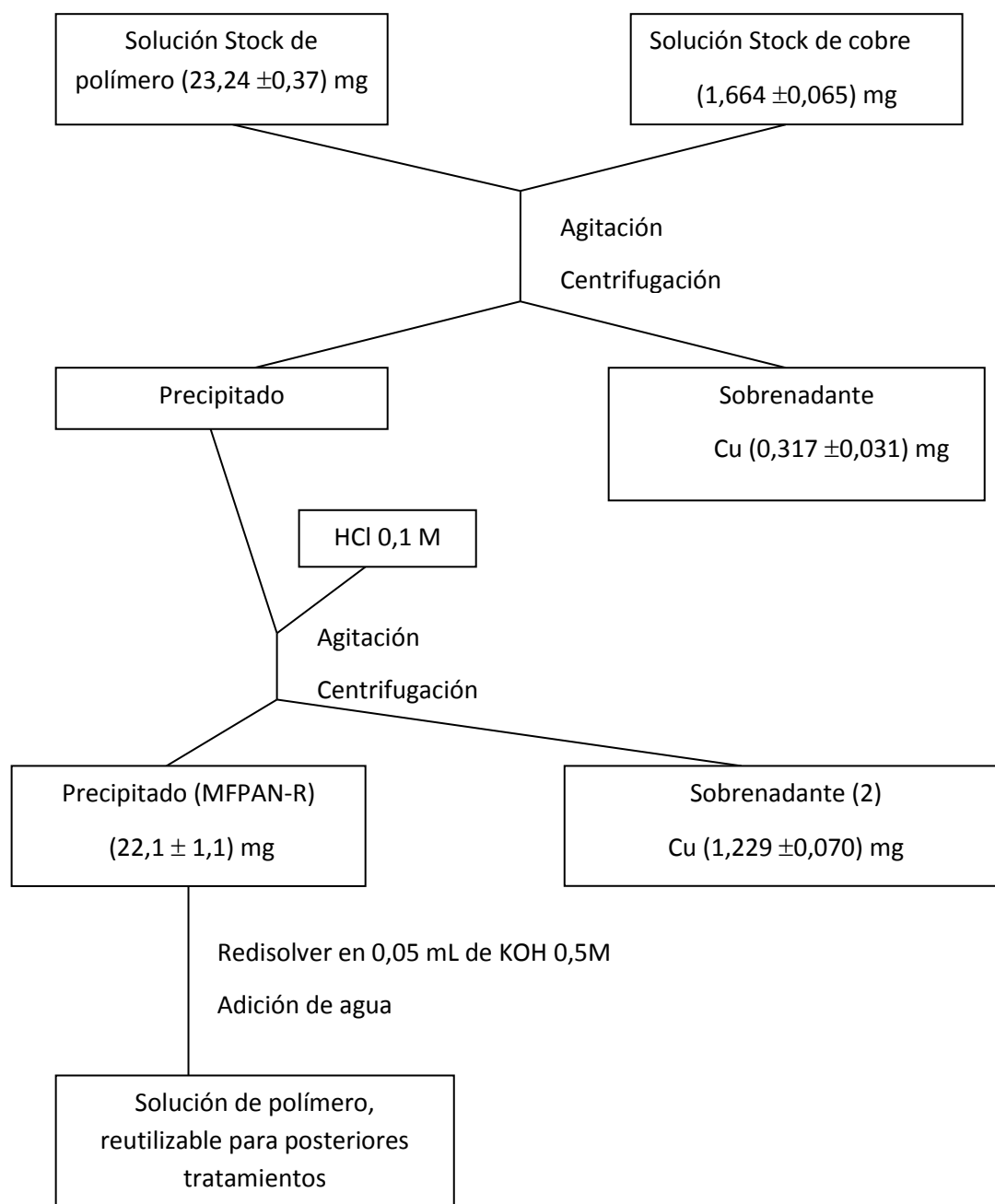


Figura 3-20. Procedimiento seguido para la separación del metal y recuperación del polímero para su posterior uso. Se muestra también el balance de masa para cada especie.

En este caso las experiencias se realizaron con cobre y una nueva solución de polímero MFPAN. Las mismas consistieron en tratar el precipitado formado con una solución ácida, observándose el cambio de color del precipitado de azul a blanco a medida que se agita el medio. Una vez separado este nuevo sólido, se llevó a cabo la cuantificación de cobre en el líquido por ICP-OES. El sólido obtenido se identifica como MFPAN-R y es lavado con agua y secado a presión reducida con reflujo de tolueno y posteriormente pesado.

El procedimiento se esquematiza en la Figura 3-20.

El polímero MFPAN-R disuelto en medio levemente alcalino tiene la capacidad de volver a precipitar soluciones de los metales ensayados y por lo tanto permite su reutilización.

El balance de masa tanto para el cobre como para el polímero, presenta una buena concordancia entre las cantidades iniciales y finales.

3.2.4. Caracterización de la interacción

3.2.4.1. Espectroscopia infrarroja (IR)

En la Figura 3-21 se muestran los espectros vibracionales del polímero modificado y los productos de interacción con los metales pesados.

MFPAN, MFPAN-Cu, MFPAN-Cd y MFPAN-Pb, muestran las bandas características de los grupos tetrazoles y nitrilo con similar intensidad y posición. De esa observación puede concluirse que la integridad del polímero no se ve comprometida por su interacción con los metales. Se evidencia una banda alrededor de 2250 cm^{-1} debido a los grupos nitrilos remanentes y también una banda a 1650 cm^{-1} debido al enlace C=N (stretch), esta última señal es consistente con la obtenidas para materiales obtenidos con 100% de conversión a partir de poliacrilonitrilo [35].

La banda ancha en el rango $[2400-3600]\text{ cm}^{-1}$ puede ser razonablemente atribuida al enlace ácido N-H y al stretching O-H proveniente del agua atrapada en el polímero.

Por lo general, los heterociclos con NH muestran un patrón de bandas entre 3000 y 1700 cm^{-1} que se atribuye a la polarizabilidad del protón del puente hidrógeno en el equilibrio correspondiente a la semisal: $NH \cdots N^- \rightleftharpoons N^- \cdots NH$ [36, 37]. Estos patrones de bandas dependen de la naturaleza del anillo, y son causadas por la resonancia de Fermi sobre la vibración $\nu(NH)$ con un sobretono de la vibración anillo. La banda a menor número de onda en este rango es característica del enlace NH en todos los heterociclos estudiados. Es importante señalar que esta banda no es observada si la sal está completamente formada. En nuestro caso, a pesar de que no poder observar en forma exacta el patrón de los anillos tetrazólicos, la presencia de la banda a menores números de onda (1961 cm^{-1}) representa evidencia de que MFPAN está presente en forma de semisal. La naturaleza de semisal de MFPAN es su vez confirmada en el espectro EDS (sección 3.2.4.3), en donde se revela la presencia de calcio y de sodio en este material polimérico.

Comparando el espectro vibracional de MFPAN con los de los tres precipitados, se observa la desaparición de la banda a 1961 cm^{-1} , y por lo tanto se infiere que una de las formas de interacción metal-polímero es la formación de la sal.

Esta interacción entre el catión divalente con anillos tetrazólicos produce una reticulación electrostática entre las cadenas de polímero, lo que conduce a la formación del precipitado.

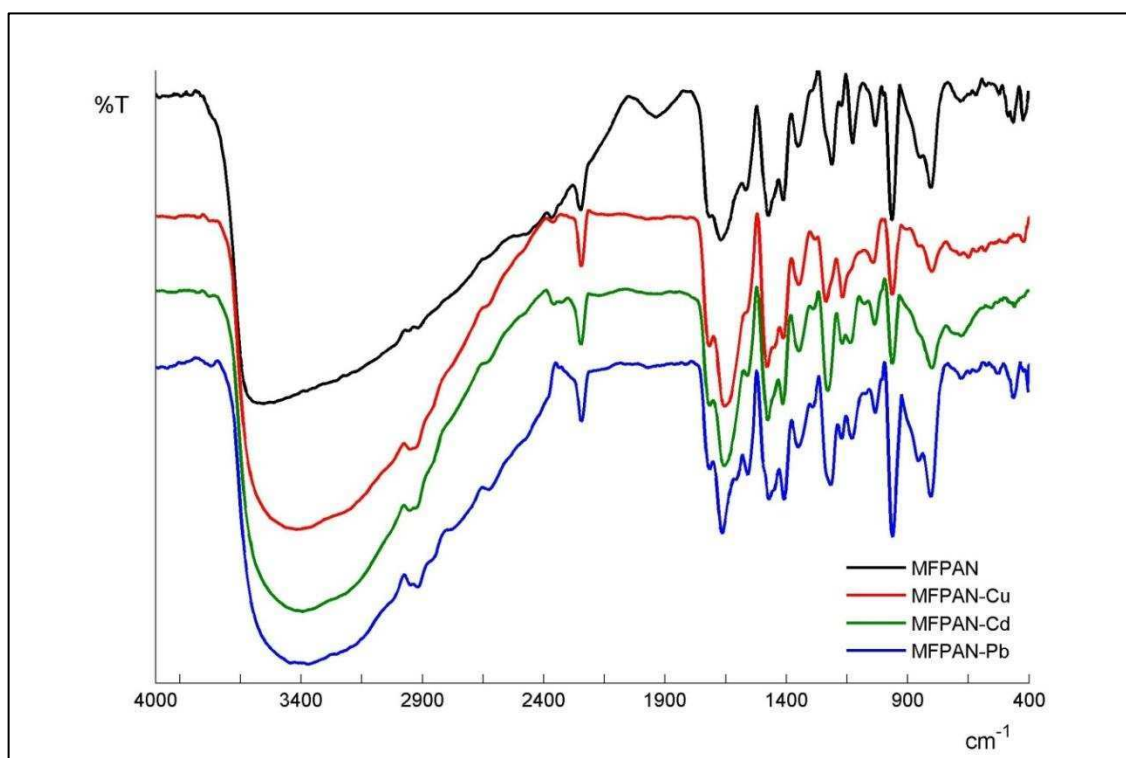


Figura 3-21. Espectro vibracional del polímero modificado y los productos obtenidos por tratamiento con los metales.

Los grupos tetrazoles pueden actuar como ácidos y adicionalmente sus átomos de nitrógeno son capaces de coordinar diferentes iones metálicos a través de sus pares electrónicos no compartidos en orbitales moleculares σ . Por lo tanto, la naturaleza de la interacción MFPAN-metal podría ser más compleja que la simple formación de una sal. Cuando un anillo tetrazolico forma compuestos de coordinación con metales, se observaron varios cambios en su espectro vibracional. Los compuestos de coordinación de anillos tetrazoles con Cu(II) muestran cambios importantes en la región 900-1500 cm^{-1} , con bandas que sufren corrimientos y cambios en sus intensidades relativas [36, 37], la región de intensidad media entre 1200-1300 cm^{-1} se hace más intensa en caso de la complejación de metales. Por otra parte, en las bandas de las regiones de [1270-1300] cm^{-1} y de [1450-1500] cm^{-1} sufren un corrimiento entre 30 y 20 cm^{-1} respectivamente a una frecuencia más alta debido a la formación del complejo.

En nuestro caso MFPAN-Pb, MFPAN-Cd, MFPAN-Cu y MFPAN muestran un perfil espectral muy similar en la región 900-1500 cm^{-1} (Figura 3-22), lo que sugiere que todos los productos comparados tienen razonablemente el mismo grado de coordinación. Sin embargo, debido a la presencia de iones Ca(II) en el polímero MFPAN y su posible coordinación con los grupos laterales a la cadena, la coordinación de los metales pesados no puede descartarse.

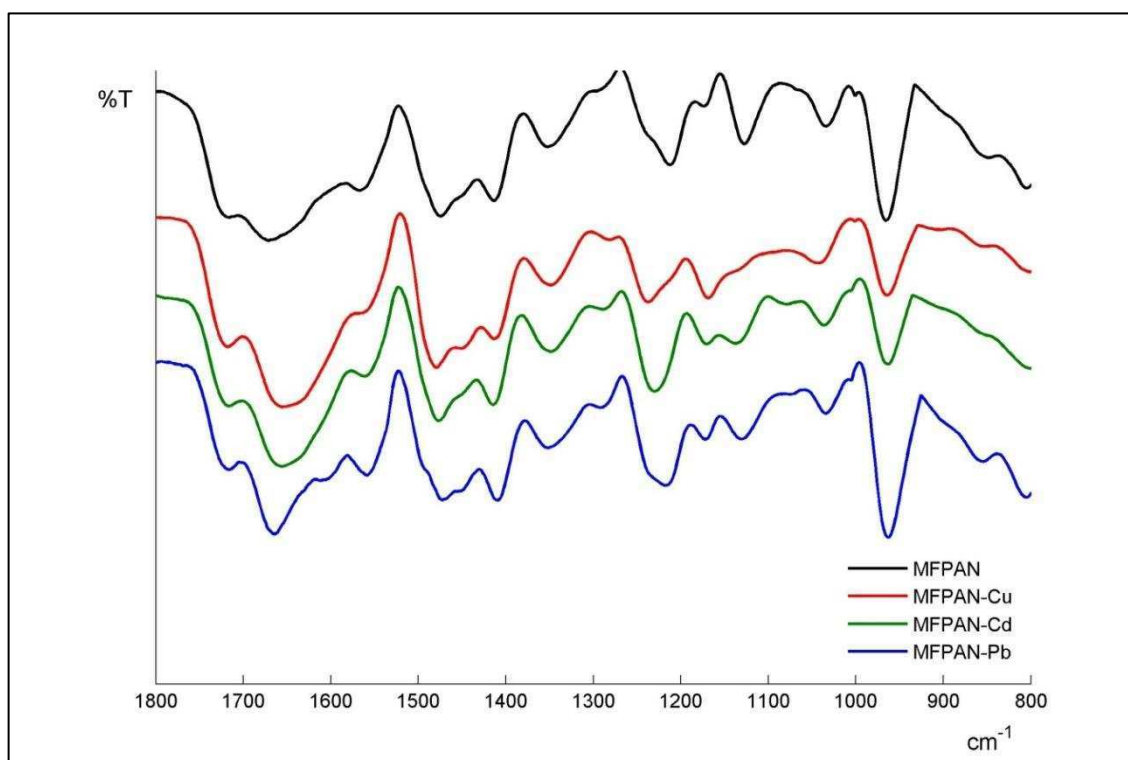


Figura 3-22. Espectro IR ampliado en el rango 1800-800 cm^{-1} .

Debido a las diferentes solubilidades de MFPAN-R y MFPAN (sección 3.2.2.1), se puede concluir que ambos productos no pueden ser exactamente el mismo polímero. A partir de los espectros FT-IR de MFPAN-R y MFPAN (Figura 3-23), se observa que el espectro MFPAN-R es muy similar al del poliviniltetrazol informado en literatura [35]. La principal diferencia entre MFPAN-R y MFPAN es el grado de protonación, como también se observa en el caso de espectro electrónico (sección 3.2.2.1.2).

Las bandas observadas a 1475 y 1357 cm^{-1} en el espectro de MFPAN (asignadas a estiramientos C=N y NN) se desplazan 31 y 36 cm^{-1} en el espectro de MFPAN-R respectivamente posicionándose en 1444 y 1321 cm^{-1} . Como se mencionó anteriormente, este comportamiento es consistente con la observada para tetrazoles coordinados con Cu(II) [38].

Por otro lado, las vibraciones de estiramiento y deformación del anillo de tetrazol que aparecen en la región [900-1100] cm^{-1} , sufren desplazamientos cuando el anillo forma compuestos de coordinación. El espectro de MFPAN mostró una fuerte banda a 966 cm^{-1} , que se desplaza a 1051 cm^{-1} en el espectro del MFPAN-R. Todos estos datos sugieren que el espectro de MFPAN no muestra diferencias de MFPAN-Cu, MFPAN-Pb y MFPAN-Cd porque MFPAN ya tiene un contraión con el que forma un complejo, que de acuerdo con los datos EDS sería el Ca (II) (ver sección 3.4.2).

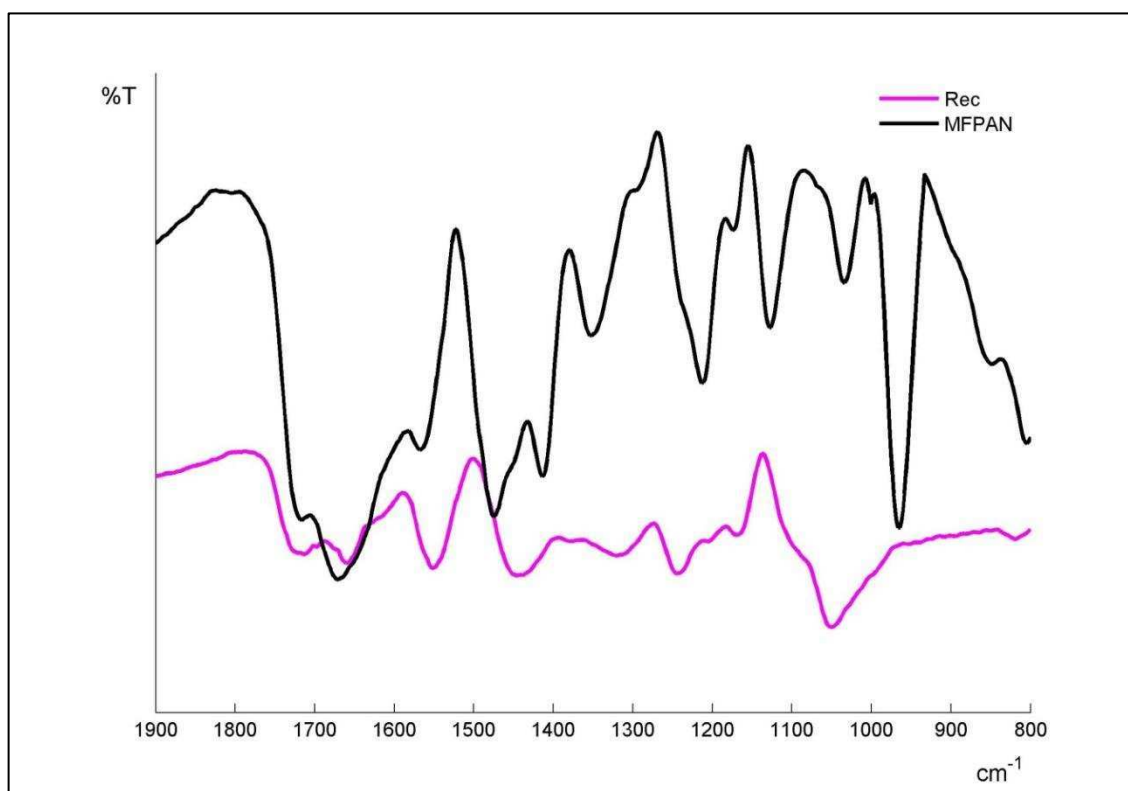


Figura 3-23. Detalle del espectro vibracional de los polímeros MFPAN y MFPAN-R.

Las diferencias observadas entre el FT-IR de MFPAN-R, MFPAN-Pb MFPAN-Cd y MFPAN-Cu hacen suponer que adicionalmente a la formación de sal puede darse simultáneamente un proceso de quelación entre el los grupos tetrazoles del polímero y los metales pesados.

3.2.4.2. *Análisis térmicos*

Los análisis térmicos del producto de partida FPAN y MFPAN son bastante diferentes entre sí, como se muestra en la Figura 3-24 junto con el correspondiente al MFPAN-R.

El TGA de FPAN exhibe 2 pérdidas de masa, una ligera entre 100 y 200 °C de alrededor de 2 % coincidente con la cantidad de agua atrapada en el polímero calculada por microanálisis. La segunda pérdida se produce en el entorno de los 310 °C (aproximadamente 5 %) la cual coincide con una transición exotérmica (descomposición). A 480 °C se observa en el DTA del mismo compuesto un pequeño pico exotérmico coincidente con la siguiente pérdida de masa.

En el caso de MFPAN, se observa una pérdida del orden del 7 % de la masa entre 55 y 110 °C, atribuible al agua atrapada dentro de la red del polímero. Este valor coincide perfectamente con lo calculado a partir del microanálisis. El DTA de MFPAN muestra una descomposición a 275 °C, lo que significa una mejora en la estabilidad térmica comparado con productos similares obtenidos por Lesnikovich [39, 40]. La pérdida de masa asociada a esta descomposición es del 23%, la que podría ser razonablemente atribuida a la pérdida de N₂ del

grupo tetrazol. Esta transición es seguida por una degradación en etapas (323, 363, 438 y 486 °C) ya observada para otros tetrazoles [35].

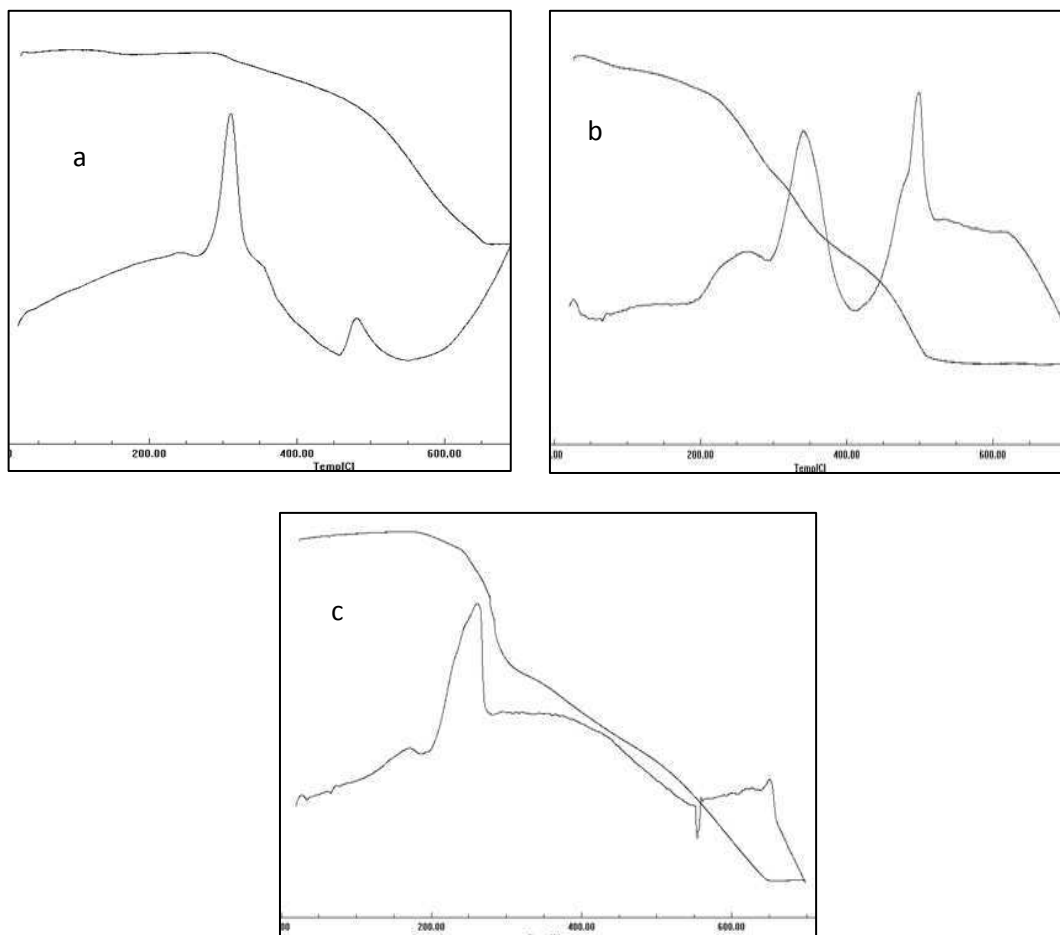


Figura 3-24. DTA y TGA de los polímeros FPAN (a), MFPAN (b) y MFPAN-R (c).

A partir de los experimentos TGA sobre MFPAN-R y MFPAN puede observarse que la temperatura de descomposición de MFPAN-R (280 °C) es 20 °C mayor a correspondiente a MFPAN (260 °C), indicando una ligera mayor estabilidad del MFPAN-R sobre MFPAN. Por otra parte, el TGA de MFPAN-R no muestra una pérdida inicial de agua como si se observa para MFPAN y los productos de precipitación (ver más adelante), por lo que se concluye que la cantidad de agua retenida en este material es insignificante.

El análisis térmico (DSC-TGA) de MFPAN-Pb (Figura 3-25) muestra una ligera pérdida de masa de 4,9 % en el entorno de los 100 °C, la que podría ser asignada a pérdida de agua atrapada en la red del polímero. A temperaturas mayores se observan dos pérdidas de masa, una a 300 °C (32,9 %) y la otra a 1010 °C (12,9 %), dejando un residuo de 25,6 % a 1500 °C.

En el caso del MFPAN-Cd (Figura 3-26) también se evidencia una pérdida inicial de masa asociada con la pérdida de agua residual (1,9 %), mientras que la disminución de la masa ocurre principalmente a 310 °C (33,3 %), seguido por pérdidas posteriores no específicas. Es importante notar que el último material (MFPAN-Cd), incluso a 1500 °C no alcanza la meseta, dejando un residuo de 26,9 % al final del estudio de la corrida.

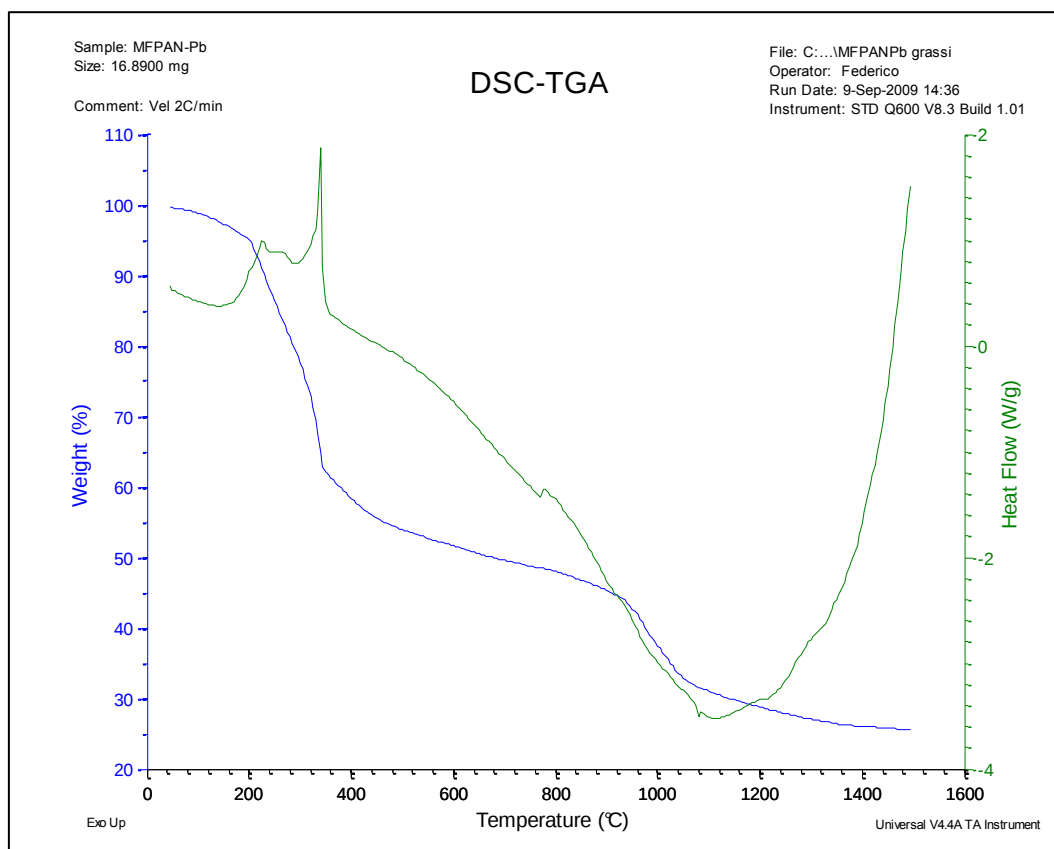


Figura 3-25. Análisis DSC-DTA simultáneo del precipitado MFPAN-Pb.

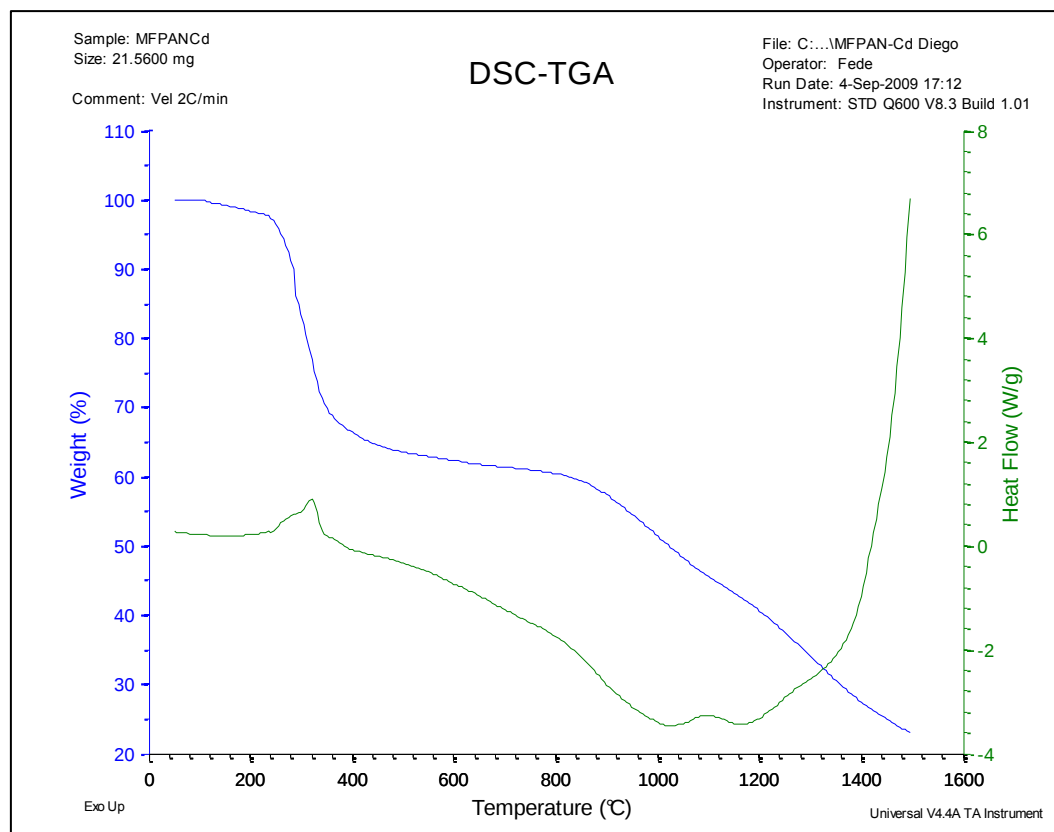


Figura 3-26. Análisis DSC-DTA simultáneo del precipitado MFPAN-Cd.

En el caso del MFPAN-Cu (Figura 3-27) la pérdida del agua atrapada es de 6 %. Posteriormente se observan tres pérdidas bien escalonadas, la primera a 390 °C (48,2 %), la segunda a 840 °C (25,7 %) y la tercera a 1270 °C (6,6 %), dejando un residuo de 13,5 % a 1500 °C.

La masa residual en los ensayos TGA, es atribuida a residuos no combustibles (cenizas) como sales u óxidos inorgánicos. Teniendo en cuenta que la mayor parte de estos residuos inorgánicos corresponden a óxidos de los elementos usados para la precipitación, pueden compararse estos valores con los resultados obtenidos en los análisis por ICP-OES resumidos en la Tabla 3-5.

En la Tabla 3-6, se muestra esta comparación. Para cobre y plomo, se observa que los residuos sólidos son levemente mayores que los calculados en base a los óxidos, tal vez debido a la presencia de otros residuos no volátiles a 1500 °C. El caso del cadmio, la diferencia es mayor, pero esto parece deberse a que bajo las condiciones experimentales usadas en el TGA aun se estaba perdiendo masa a la finalización del experimento. De esta manera el buen acuerdo entre ambas técnicas sirve como validación de los resultados obtenidos.

	Residuo obtenido en TGA	Tenor de metal en el sólido a partir de los datos ICP-OES (expesado como óxido)
Cu	13,3	11,0
Cd	26,9 (sin alacnazar plateau)	16,7
Pb	25,6	22,9

Tabla 3-6. Comparación de los tenores de metal en el sólido MFPAN-Metal, expresados como óxido para los resultados obtenidos por ICP-OES y TGA.

La transición vítrea de los productos de interacción MFPAN-Pb, MFPAN-Cu y MFPAN-Cd, se determinaron a partir de los experimentos DSC y son resumidos en la Tabla 3-7. A partir de estos datos se concluye que los productos son sólidos duros a temperatura ambiente y esto podrá ser consecuencia de la interacción de metal-polímero.

Producto	Tg (°C)
MFPAN-Cu	135
MFPAN-Pb	115
MFPAN-Cd	128

Tabla 3-7. Temperaturas de transición vítrea (Tg) observadas para los productos MFPAN-Pb, MFPAN-PCu y MFPAN-Cd.

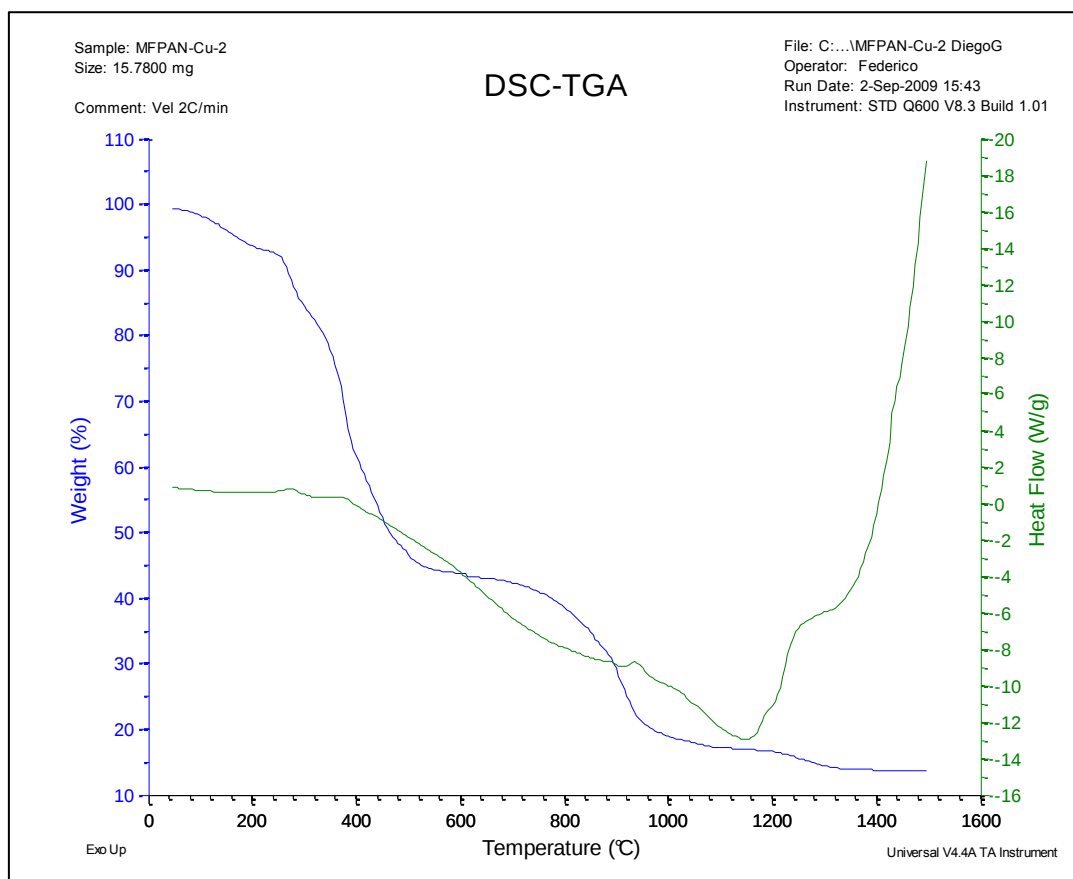


Figura 3-27. Análisis DSC-DTA simultáneo del precipitado MFPAN-Cu.

3.2.4.3. *Microscopia electrónica de barrido acoplada a espectrómetro de emisión de rayos X dispersiva en energía (SEM-EDS)*

Con el objetivo de estudiar posibles cambios superficiales y obtener un análisis elemental cualitativo de los sólidos obtenidos, realizaron ensayos SEM-EDS.

La Figura 3-28 se muestran una de las micrografías electrónicas y el espectro EDS correspondiente a MFPAN, mientras que en la Figura 3-29 se muestran los resultados obtenidos para los productos obtenidos por precipitación con los metales.

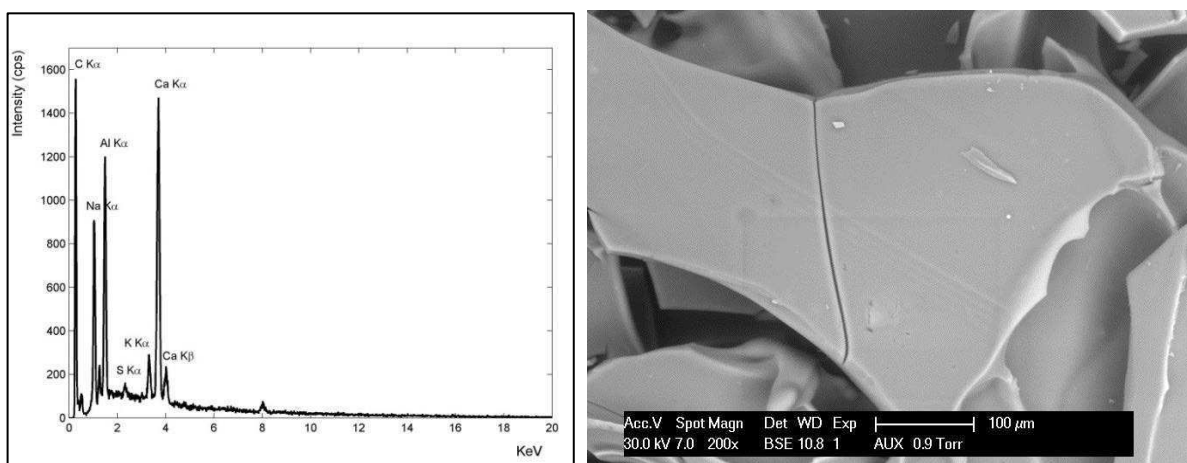


Figura 3-28. Micrografías electrónicas y espectro EDS de MFPAN.

En todos los espectros EDS se observa el pico Al K α , esto es debido a que los porta muestra utilizados son de este material. Queriendo adquirir los espectros EDS, se observa que si el haz de electrones es enfocado durante un periodo de tiempo grande (por ej >30 segundos) se produce degradación térmica en todas las muestras.

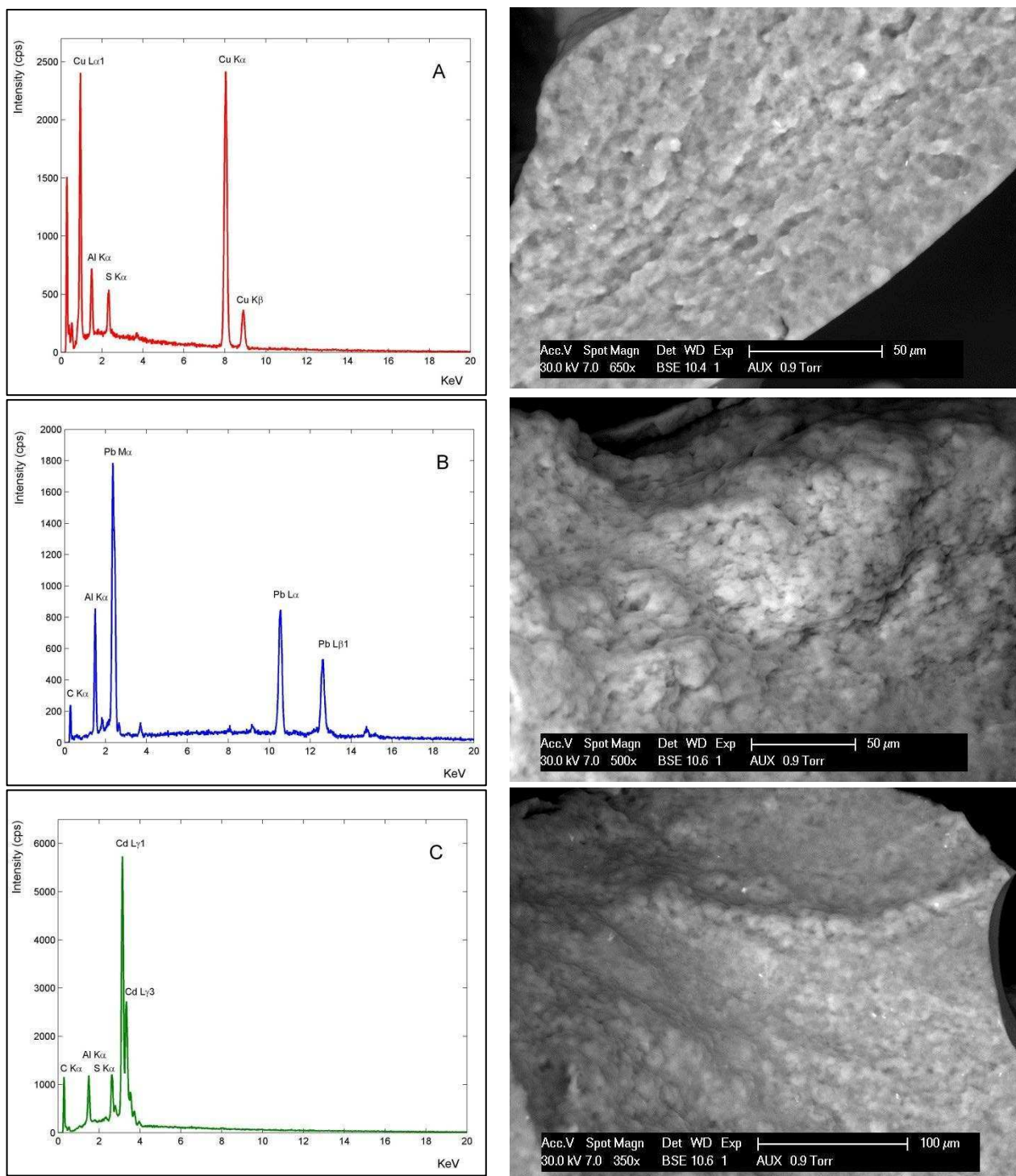


Figura 3-29. SEM-EDS para los productos MFPAN-Cu (A), MFPAN-Pb (B) y MFPAN-Cd (C).

Las diferencias superficiales entre MPFAN y los productos de interacción MFPAN-Pb, MFPAN-Cu y MFPAN-Cd se analizaron mediante SEM. A partir de estas micrografías se puede observar que la superficie de MPFAN aparece como escamas lisas mientras que los productos tienden a ser más rugosos y compactos.

En el espectro EDS de MFPAN, se observan intensos picos de sodio y calcio, lo que indica la presencia de estos elementos en el material de partida. Utilizando el método de cuantificación conocido como parámetros fundamentales (FP) se obtiene un análisis semicuantitativo de este material en base a su espectro EDS (sección 3.4.2). Los tenores de estos elementos calculados por FP son Na 8,8 g/100g y Ca 8,3 g/100g, si bien estos valores son semicuantitativos permiten apreciar que estos elementos son componentes mayoritarios del material de partida.

Para los precipitados, se observa en todos los casos, que los espectros EDS evidencian la presencia en el sólido del metal utilizado para producir la precipitación, lo que confirma la incorporación del metal en el entramado generado en la precipitación.

3.2.4.1. **Microanálisis de los productos MFPAN-Metal**

MFPAN-Cu: C: 37,59%; H: 3,85%; N: 42,04%; cenizas: 13,85%.

MFPAN-Pb: C: 24,48%; H: 2,93%; N: 27,86%; cenizas: 38,27%.

MFPAN-Cd: C: 29,55%; H: 3,75%; N: 32,57%; cenizas: 19,5%.

3.3. Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se presentó una nueva manera de remover metales pesados (Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+}) de medios acuosos utilizando un polímero obtenido mediante una sencilla modificación química a partir de residuos industriales. Esta metodología incluye una precipitación reversible, ya que el tratamiento ácido de los productos de metal-polímero permitir la recuperación ambos: el metal en solución y el polímero totalmente protonado como un sólido, que, una vez re-disuelto, puede ser reutilizado para subsiguientes tratamientos.

Se encontró que para que se produzca precipitación debe alcanzarse un nivel umbral en la relación metal / polímero que es muy similar para los metales ensayados: $1,51 \pm 0,06$; $1,5 \pm 0,3$; $1,31 \pm 0,06$ $\mu\text{Mol Metal} / \text{mg Polímero}$ respectivamente para Cu(II), Cd(II) y Pb(II). La equivalencia de estos valores, hace suponer que existe un único mecanismo para los tres metales estudiados. A partir de estos valores y la composición de MFPAN se calcula una relación *pseudo*-estequimétrica para la interacción metal-polímero.

Esta metodología es particularmente interesante por varias razones: en primer lugar parece ser adecuada para el tratamiento de efluentes industriales con alto contenido de metales pesados, los cuales deben ser tratados antes de su eliminación al medio ambiente. Por otra parte, su bajo costo y la posibilidad de re-uso de este nuevo material lo hacen atractivo para las necesidades de la industria y favorecen su aplicación. Finalmente, el MFPAN se prepara a partir de un residuo polimérico y su conversión puede contribuir a reducir el volumen de este tipo de contaminante con gran persistencia en el medio ambiente.

Las perspectivas futuras a ensayar podrían ser:

- La selectividad del polímero por distintos metales y su aplicación a efluentes reales.
- La utilización de este nuevo material en otros sistemas de tratamientos de aguas como por ejemplo la ultra filtración realizada por micelas.

Además es muy importante destacar que esta metodología es muy importante respecto de la preservación del medio ambiente, ya que no sólo permite la limpieza de efluentes acuosos sino que también permite darle valor agregado a residuos industriales de polímeros que de otro modo generarían contaminación debido a que requieren gran cantidad de tiempo para su degradación.

3.4. Materiales y métodos

La diálisis se realizó con membrana Spectrapor MWCO 6-8000.

El grado de conversión fue determinado por análisis elemental, efectuado en un Carlo Erba EA 1108.

Los espectros RMN-¹³C fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker AC 200, usando DMSO-d₆ y D₂O como solvente.

Los espectros electrónicos fueron registrados en un espectrómetro Hewlett-Packard 854X en el rango 190-700 nm. Todos los espectros fueron obtenidos en DMF y las soluciones preparadas en concentración aproximada de 2 mg/mL en todos los casos.

Los espectros IR fueron adquiridos por transmisión, utilizando discos de KBr en un espectrómetro por transformada de fourrier Nicolet FT-IR Instrument 510P.

Los análisis térmicos se llevaron a cabo por DTA-TGA y/o por DSC-TGA

Las mediciones termogravimétricas (TGA) fueron registradas utilizando celdas de platino en un analizador térmico Shimadzu TGA-51. El flujo de nitrógeno se reguló a 40 mL/min y la temperatura se llevó de 25 a 700 °C, con una rampa de 10 °C/min. Las masas de muestra utilizadas estuvieron comprendidas entre 2,5-7,4 mg.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) fue realizado en un analizador térmico Shimadzu DTA-50 utilizando las mismas condiciones que en el TGA y con masas de muestras en el rango 2,8-6,2 mg.

Los análisis térmicos simultáneos (TGA-DSC) se efectuaron analizador STD-Q600 de TA instrument, se aplicó un programa de calentamiento de 25 a 1500°C, con una rampa de 2°C/min. Las masas de muestra utilizadas fueron del orden de los 20 mg.

3.4.1. Análisis ICP-OES de metales pesados

Para las mediciones se utilizó un espectrómetro secuencial Perkin-Elmer Optima 2000 Dual View. El flujo de argón de plasma se reguló en 15 L.min⁻¹, el de nebulizador en 0,5 L.min⁻¹ y el auxiliar en 0,7 L.min⁻¹. Se realizaron 3 replicados de cada lectura.

Las longitudes de onda utilizada son:

Elemento	Longitud de onda
Cd	228,802 nm
Cu	327,393 nm
Pb	220,353 nm

Elemento	Longitud de onda
Y	371,030 nm

Tabla 3-8. Longitudes de onda utilizadas en ICP-OES.

Se utilizó como estándar interno Y a un nivel de 1 ppm, y el medio de lectura fue HNO_3 0,2%.

Las soluciones fueron diluidas de manera adecuada para ser analizadas en el rango de calibración.

3.4.1.1. *Determinación del umbral de precipitación*

3.4.1.1.1. *Cobre:*

Concentración de la solución madre cobre: $1385,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Concentración de la solución madre de polímero: 2107 mg.L^{-1} .

Diseño experimental:

Experiencia Nro	Vol. SC pol (mL)	Vol de agua (mL)	Vol de SC Cu (mL)
Cu 1	4,2	7,55	0,25
Cu 2	4,2	7,30	0,5
Cu 3	4,2	6,80	1
Cu 4	4,2	5,80	2
Cu 5	4,2	4,80	3
Cu 6	4,2	3,80	4
Cu 7	4,2	2,80	5
Cu 8	4,2	1,80	6
Cu 9	4,2	0,80	7

Tabla 3-9. Diseño experimental precipitación con cobre.

Resultados obtenidos:

Experiencia Nro	Concentración de Cu en el sobrenadante ICP (mg/L)	Cu agregado (mg)	Cu en el sobrenadante (mg)	Cu en el ppdo (mg)	Observación
Cu 1	28,5	0,3464	0,342	0	
Cu 2	57,1	0,6928	0,6852	0	
Cu 3	43,9	1,3855	0,5268	0,86	ppta
Cu 4	160,1	2,7711	1,9212	0,85	ppta
Cu 5	274	4,1566	3,288	0,87	ppta
Cu 6	392,8	5,5422	4,7136	0,83	ppta
Cu 7	501,4	6,9277	6,0168	0,91	ppta

Cu 8	625,9	8,3664	7,5108	0,86	ppta
Cu 9	741,2	9,7932	8,8944	0,90	ppta

Tabla 3-10. Resultados obtenidos precipitación con cobre.

3.4.1.1.2. Cadmio:

Concentración de la solución madre cadmio: 500 mg.L⁻¹.

Concentración de la solución madre de polímero: 1912 mg.L⁻¹.

Diseño experimental:

Experiencia Nro	V de SC de polímero (mL)	V de SC de Cd (mL)	V de agua (mL)
Cd 1	0,75	0,08	2,17
Cd 2	0,75	0,15	2,1
Cd 3	0,75	0,22	2,03
Cd 4	0,75	0,3	1,95
Cd 5	0,75	0,45	1,8
Cd 6	0,75	0,75	1,5
Cd 7	0,75	0,92	1,33
Cd 8	0,75	1,2	1,05
Cd 9	0,75	1,5	0,75

Tabla 3-11. . Diseño experimental precipitación con cadmio.

Resultados obtenidos:

Experiencia Nro	Cd en el sobrenadante [ICP-OES] (mg/L)	ppta?	Cd agregado (mg)	Cd en el sob (mg)	Cd en el ppdo (mg)
Cd 1	12.6	no	0.040	0.038	0.000
Cd 2	23.0	no	0.075	0.069	0.000
Cd 3	37.2	no	0.110	0.112	0.000
Cd 4	50.4	no	0.150	0.151	0.000
Cd 5	74.8	no	0.225	0.224	0.000
Cd 6	45.8	si	0.375	0.137	0.238
Cd 7	70.2	si	0.460	0.211	0.249
Cd 8	114.1	si	0.600	0.342	0.258
Cd 9	171.0	si	0.750	0.513	0.237

Tabla 3-12. Resultados obtenidos precipitación con cadmio.

3.4.1.1.3. plomo:

Concentración de la solución madre plomo: 2390 mg.L⁻¹.

Concentración de la solución madre de polímero: 1912 mg.L⁻¹.

Diseño experimental:

Experiencia Nro	V de SC polímero (mL)	V SC de Pb (mL)	V H2O (mL)
Pb 1	2,25	0,075	0,675
Pb 2	2,25	0,15	0,6
Pb 3	2,25	0,225	0,525
Pb 4	2,25	0,3	0,45
Pb 5	2,25	0,4	0,35
Pb 6	2,25	0,525	0,225
Pb 7	2,25	0,6	0,15
Pb 8	2,25	0,675	0,075
Pb 9	2,25	0,75	0

Tabla 3-13. . Diseño experimental precipitación con plomo.

Resultados obtenidos:

Experiencia Nro	Pb en el sobrenadante [ICP-OES] (mg/L)	ppta?	Pb agregado (mg)	Pb en el sob (mg)	Pb en el ppdo (mg)
Pb 1	66,0	no	0,179	0,198	0,000
Pb 2	120,4	no	0,359	0,361	0,000
Pb 3	186,3	no	0,538	0,559	0,000
Pb 4	232,5	no	0,717	0,698	0,000
Pb 5	313,3	no	0,956	0,940	0,000
Pb 6	33,6	si	1,255	0,101	1,154
Pb 7	89,3	si	1,434	0,268	1,166
Pb 8	151,0	si	1,613	0,453	1,160
Pb 9	206,4	si	1,793	0,619	1,173

Tabla 3-14. Resultados obtenidos precipitación con plomo.

3.4.1.2. *Ajuste de rectas y cálculos de bandas de confianza*

El ajuste de los datos experimentales se realizó utilizando el algoritmo conocido como WLS (weighted Least Squares) [41], el cual presenta la ventaja de ajustar mejor los puntos con menor varianza. Los cálculos se realizaron en MatLab [42]. Calculando los parámetros e incertidumbres según la Ecuación 3-2.

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}; \quad a = Y - b.X;$$

$$s(b) = \frac{s}{\sqrt{S_{xx}}}; \quad s(a) = s \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n w_i} + \frac{\bar{X}^2}{S_{xx}}}; \quad r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}}};$$

$$Y_{m;M} = (a + b.x) \pm F(2, n-2, \alpha/2).s \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n w_i} + \frac{(x - \bar{X})^2}{S_{xx}}}$$

Dónde:

$$w_i = \frac{1}{S_i^2}; \quad \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot X_i}{\sum_{i=1}^n w_i}; \quad \bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot Y_i}{\sum_{i=1}^n w_i}; \quad S_{xy} = \sum_{i=1}^n w_i \cdot (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y});$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n w_i \cdot (X_i - \bar{X})^2; \quad S_{yy} = \sum_{i=1}^n w_i \cdot (Y_i - \bar{Y})^2; \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n-2}}$$

Ecuación 3-2. Algoritmo WLS.

3.4.2. SEM-EDS

Los análisis SEM-EDS fueron efectuados en microscopio electrónico de barrido Philips XL30ESEM.

La asignación de líneas se realizó según:

Elemento	Energía de la línea (KeV)							
	Kα	Kβ	Lα1	Lβ1	Lγ1	Lγ3	Mα	Mβ
Al	1,49							
C	0,277							
Na	1,04	1,07						
Ca	3,69	4,01						
S	2,31							
Cu	8,04	8,91	0,93					
Pb			10,55	12,61			2,34	2,44
Cd					3,72	3,95		

Tabla 3-15. Asignación de líneas EDS.

Los resultados semicuantitativos para el análisis de la muestra de MF PAN son:

E:\2009\Diego\43.spc
Label :43 (MF PAN 3)

Acquisition Time : 16:05:31 Date : 19-Mar-2009
EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	57.57	70.50	0.1993	1.0208	0.3391	1.0002
N K	10.42	10.94	0.0090	1.0132	0.0850	1.0002
O K	5.25	4.83	0.0059	1.0064	0.1115	1.0004
NaK	8.79	5.62	0.0290	0.9456	0.3478	1.0018
MgK	1.49	0.90	0.0057	0.9705	0.3915	1.0028
AlK	6.87	3.74	0.0337	0.9430	0.5197	1.0012
S K	0.27	0.12	0.0021	0.9657	0.8115	1.0065
K K	1.06	0.40	0.0099	0.9170	0.9921	1.0256
CaK	8.28	2.93	0.0711	0.9385	1.0061	1.0004
Total	100.00	100.00				

3.5. Bibliografía

- [1] F. Fu and Q. Wang. "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review". *Journal of Environmental Management*, **2011**, vol. 92, pp. 407-418.
- [2] A. Dashkhuu Khasbaatar, Y. G. Ko, and U. S. Choi. "Adsorption and equilibrium adsorption modeling of bivalent metal cations on viscose rayon succinate at different pHs". *Reactive and Functional Polymers*, **2007**, vol. 67, pp. 312-321.
- [3] O. Karnitz Jr, L. V. A. Gurgel, J. C. P. de Melo, V. R. Botaro, T. M. S. Melo, R. P. de Freitas Gil, and L. F. Gil. "Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse". *Bioresource Technology*, **2007**, vol. 98, pp. 1291-1297.
- [4] D. K. Kweon, J. K. Choi, E. K. Kim, and S. T. Lim. "Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches". *Carbohydrate Polymers*, **2001**, vol. 46, pp. 171-177.
- [5] L. Dominguez, K. R. Benak, and J. Economy. "Design of high efficiency polymeric cation exchange fibers1". *Polymers for Advanced Technologies*, **2001**, vol. 12, pp. 197-205.
- [6] B. Gong. "Synthesis of polyacrylaminoimidazole chelating fiber and properties of concentration and separation of trace Au, Hg and Pd from samples". *Talanta*, **2002**, vol. 57, pp. 89-95.
- [7] C. Liu, Y. Huang, N. Naismith, J. Economy, and J. Talbott. "Novel Polymeric Chelating Fibers for Selective Removal of Mercury and Cesium from Water". *Environmental Science & Technology*, **2003**, vol. 37, pp. 4261-4268.
- [8] G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, and P. Gamez. "Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials". *Coordination Chemistry Reviews*, **2011**, vol. 255, pp. 485-546.
- [9] A. H. Jadhav, X. T. Mai, F. A. Ofori, and H. Kim. "Preparation, characterization, and kinetic study of end opened carbon nanotubes incorporated polyacrylonitrile electrospun nanofibers for the adsorption of pyrene from aqueous solution". *Chemical Engineering Journal*, **2015**, vol. 259, pp. 348-356.
- [10] A. Almasian, M. E. Olya, and N. M. Mahmoodi. "Synthesis of polyacrylonitrile/polyamidoamine composite nanofibers using electrospinning technique and their dye removal capacity". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2015**,

- [11] S. Deng and R. Bai. "Adsorption and desorption of humic acid on aminated polyacrylonitrile fibers". *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, vol. 280, pp. 36-43.
- [12] R. Mukherjee and S. De. "Adsorptive removal of nitrate from aqueous solution by polyacrylonitrile–alumina nanoparticle mixed matrix hollow-fiber membrane". *Journal of Membrane Science*, **2014**, vol. 466, pp. 281-292.
- [13] J. Wang, T. Wang, L. Li, P. Wu, K. Pan, and B. Cao. "Functionalization of polyacrylonitrile nanofiber using ATRP method for boric acid removal from aqueous solution". *Journal of Water Process Engineering*, **2014**, vol. 3, pp. 98-104.
- [14] J. Wang, C. Luo, G. Qi, K. Pan, and B. Cao. "Mechanism study of selective heavy metal ion removal with polypyrrole-functionalized polyacrylonitrile nanofiber mats". *Applied Surface Science*, **2014**, vol. 316, pp. 245-250.
- [15] P. Kampalanonwat and P. Supaphol. "The Study of Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Aminated Polyacrylonitrile Nanofiber Mats". *Energy Procedia*, **2014**, vol. 56, pp. 142-151.
- [16] C. Luo, J. Wang, P. Jia, Y. Liu, J. An, B. Cao, and K. Pan. "Hierarchically structured polyacrylonitrile nanofiber mat as highly efficient lead adsorbent for water treatment". *Chemical Engineering Journal*, **2015**, vol. 262, pp. 775-784.
- [17] G. R. Kiani, H. Sheikhoie, and N. Arsalani. "Heavy metal ion removal from aqueous solutions by functionalized polyacrylonitrile". *Desalination*, **2011**, vol. 269, pp. 266-270.
- [18] G. Zong, H. Chen, R. Qu, C. Wang, and N. Ji. "Synthesis of polyacrylonitrile-grafted cross-linked N-chlorosulfonamidated polystyrene via surface-initiated ARGET ATRP, and use of the resin in mercury removal after modification". *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, vol. 186, pp. 614-621.
- [19] Y. Park, Y.-C. Lee, W. S. Shin, and S.-J. Choi. "Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP–PAN)". *Chemical Engineering Journal*, **2010**, vol. 162, pp. 685-695.
- [20] M. A. A. Zaini, Y. Amano, and M. Machida. "Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber". *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, vol. 180, pp. 552-560.
- [21] L. Zhang, X. Zhang, P. Li, and W. Zhang. "Effective Cd^{2+} chelating fiber based on polyacrylonitrile". *Reactive and Functional Polymers*, **2009**, vol. 69, pp. 48-54.
- [22] R. Zhao, X. Li, B. Sun, M. Shen, X. Tan, Y. Ding, Z. Jiang, and C. Wang. "Preparation of phosphorylated polyacrylonitrile-based nanofiber mat and its application for heavy metal ion removal". *Chemical Engineering Journal*, **2015**, vol. 268, pp. 290-299.
- [23] N. Horzum, T. Shahwan, O. Parlak, and M. M. Demir. "Synthesis of amidoximated polyacrylonitrile fibers and its application for sorption of aqueous uranyl ions under continuous flow". *Chemical Engineering Journal*, **2012**, vol. 213, pp. 41-49.
- [24] C. Xiong, Y. Li, G. Wang, L. Fang, S. Zhou, C. Yao, Q. Chen, X. Zheng, D. Qi, Y. Fu, and Y. Zhu. "Selective removal of Hg(II) with polyacrylonitrile-2-amino-1,3,4-thiadiazole chelating resin: Batch and column study". *Chemical Engineering Journal*, **2015**, vol. 259, pp. 257-265.
- [25] A. Dastbaz and A. R. Keshtkar. "Adsorption of Th^{4+} , U^{6+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} from aqueous solution by a novel modified polyacrylonitrile composite nanofiber adsorbent prepared by electrospinning". *Applied Surface Science*, **2014**, vol. 293, pp. 336-344.
- [26] S. Deng and R. Bai. "Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms". *Water Research*, **2004**, vol. 38, pp. 2424-2432.

- [27] P. K. Neghlani, M. Rafizadeh, and F. A. Taromi. "Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: Comparison with microfibers". *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, vol. 186, pp. 182-189.
- [28] X. He, C.-Z. Lu, C.-D. Wu, and L.-J. Chen. "A Series of One- to Three-Dimensional Copper Coordination Polymers Based on N-Heterocyclic Ligands". *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, vol. 2006, pp. 2491-2503.
- [29] R. Huisgen. "Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions". *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1963**, vol. 2, pp. 633-645.
- [30] K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, and J. K. George. "Frontier molecular orbitals of 1,3 dipoles and dipolarophiles". *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, vol. 95, pp. 7287-7301.
- [31] K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, and L. J. Luskus. "Origin of reactivity, regioselectivity, and periselectivity in 1,3-dipolar cycloadditions". *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, vol. 95, pp. 7301-7315.
- [32] R. Sustmann. "A simple model for substituent effects in cycloaddition reactions. I. 1,3-dipolar cycloadditions". *Tetrahedron Letters*, **1971**, vol. 12, pp. 2717-2720.
- [33] G. I. Koldobskii, V. A. Ostrovskii, and B. V. Gidasov. "Tautomerism and acid-base properties of tetrazoles (review)". *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **1980**, vol. 16, pp. 665-674.
- [34] G. I. Koldobskii, V. A. Ostrovskii, and V. S. Popavskii. "Advances in the chemistry of tetrazoles (review)". *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **1981**, vol. 17, pp. 965-988.
- [35] M.-R. Huang, X.-G. Li, S.-X. Li, and W. Zhang. "Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile". *Reactive and Functional Polymers*, **2004**, vol. 59, pp. 53-61.
- [36] B. Brzezinski, R. Bauer, and G. Zundel. "Homoconjugated $\text{NH}\cdot\text{N}^- \rightleftharpoons \text{N}\cdot\text{HN}$ hydrogen bonds—IR continuum and proton polarizability as a function of the pKa of the NH acids". *Journal of Molecular Structure*, **1997**, vol. 436-437, pp. 103-106.
- [37] B. Brzezinski, G. Wojciechowski, G. Zundel, L. Sobczyk, and E. Grech. "Negatively charged hydrogen-bonded chains formed by tetrazole". *Journal of Molecular Structure*, **1999**, vol. 508, pp. 175-180.
- [38] R. N. Butler. "4.17 - Tetrazoles". in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. K. W. R. F. V. Scriven, Ed., ed Oxford: Pergamon, **1996**, pp. 621-678.
- [39] A. I. Lesnikovich, S. V. Levchik, O. A. Ivashkevich, E. E. Bolvanovich, P. N. Gaponik, B. L. Korsunskii, S. V. Kurmaz, T. S. Larikova, V. V. Nedelko, and V. P. Roshchupkin. "Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers: Part 3. Thermolysis of poly-1-vinyltetrazole". *Thermochimica Acta*, **1993**, vol. 215, pp. 303-313.
- [40] S. V. Levchik, E. E. Bolvanovich, A. I. Lesnikovich, O. A. Ivashkevich, P. N. Gaponik, and S. V. Vyazovakin. "Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. I. Poly-5-vinyltetrazole thermolysis". *Thermochimica Acta*, **1990**, vol. 168, pp. 211-221.
- [41] N. R. Draper and H. Smith. *Applied Regression Analysis*, 3rd ed.: Wiley-Interscience, **1998**.
- [42] MathWorks. "MatLab". ed, **2010**.

Diego Grassi

Biosorbentes

Capítulo 4

4. Biosorbentes

4.1. Introducción

El primer trabajo sobre biosorción fue publicado en 1951 [1], desde entonces se han hecho grandes esfuerzos para encontrar biosorbentes eficientes y económicos para ser utilizados en el tratamiento de aguas residuales. Debido a las promisorias características de la técnica, la biosorción ha recibido gran atención en grupos de investigación de distintas disciplinas. Desde sus comienzos se han realizado importantes avances en la comprensión del mecanismo de biosorción, los procesos tanto cinéticos como termodinámicos y se han revelado los factores que tienen influencia en la eficiencia del proceso.

El profesor Bohumil Volesky [2] de la universidad Mc Gill y desde su empresa BV Sorbex realizó grandes contribuciones en el área, desde la presentación y caracterización de nuevos sorbentes hasta la comprensión de los mecanismos e implementación de sistemas a escala piloto [3, 4]. Ha sido además pionero en desarrollar el marco teórico con que se caracterizan los sistemas multi-sorbato [5]. Por todos estos aportes es conocido como el padre de la biosorción.

La concepción de "biosorción" es multidimensional y ha ido evolucionando en los últimos decenios. Las dificultades para establecer una definición al término "biosorción" están relacionadas con la existencia de múltiples mecanismos, de numerosos materiales biológicos utilizados como biosorbentes, factores ambientales y la presencia o ausencia de los procesos metabólicos en el caso de los organismos vivos. También se ve afectada por las áreas en donde podría encontrar aplicaciones. El término "biosorción" ha sido utilizado por diferentes autores para una amplia gama de procesos, incluyendo bioadsorción, bioabsorción y biosorción sobre biomasa viva o muerta, bioacumulación para una gran variedad de sustancias, por ejemplo, metales, radionúclidos y moléculas orgánicas.

Sin embargo, la calidad de la comunicación científica depende en gran medida de la calidad de la terminología empleada, por lo que se ha querido dar una definición al término biosorción [6, 7]. La sorción es un proceso físico-químico por el cual una sustancia es unida a otra. Si bien el prefijo "bio" denota la participación de una entidad biológica, la biosorción es un proceso físico-químico que podría ser definida más simplemente como la eliminación de sustancias de una solución por medio de un material biológico. Sin embargo la "sorción" a un material biológico puede no ser tan simple como podría ser percibido. Una de las dimensiones aquí es bioadsorción frente bioabsorción. La sorción es un término que ha sido utilizado tanto para la absorción y la adsorción. La absorción es la incorporación de una sustancia en una matriz tridimensional (por ejemplo, líquidos absorbidos por un sólido o gases que se absorben en agua). La adsorción es la adherencia física de moléculas o iones sobre una superficie, siendo un proceso superficial. Muchos investigadores consideran biosorción como una subcategoría de la adsorción, en el que el adsorbente es una matriz biológica.

La adsorción es el mecanismo de sorción más común empleado en las tecnologías "tradicionales" de limpieza. Sin embargo, al menos que esté claro qué proceso tiene lugar (absorción o adsorción), sorción es el término preferido, y se puede utilizar para describir cualquier sistema en el que un sorbato (por ejemplo un átomo, molécula, etc) interactúa con un sorbente (es decir, una superficie sólida) que resulta en una acumulación en la interfaz sorbato-

sorbente [8]. Si se produce la adsorción y continúa a través de la formación de una nueva especie de superficie en tres dimensiones, esta nueva especie se puede definir como una precipitación.

Otra dimensión de la expresión "biosorción" se relaciona con la utilización tradicional que se les dio a los biosorbentes y las nuevas aplicaciones que se van encontrando, sobre todo con respecto al tipo de sorbato a remover. Tradicionalmente, el término se refiere específicamente a los metales como sorbatos. Sin embargo, la investigación y las aplicaciones de biosorción se han ampliado para la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos, la recuperación de moléculas de elevado valor como proteínas, esteroides, fármacos y drogas, y al enriquecimiento con microelementos suplementos alimenticios biológicos y fertilizantes [2]. Por lo tanto, el término biosorción puede describir cualquier sistema en el que una superficie sólida de una matriz biológica interactúa con un sorbato produciendo la reducción de la concentración del mismo en la solución.

Una dimensión diferente del término "biosorción" se refiere al tipo de proceso que se aplica, pudiendo ser pasivo o activo. Los procesos activos son aquellos en los que el sorbato es incorporado en las rutas metabólicas del sorbente.

La Biosorción ha sido definida por la mayoría de los investigadores como un proceso pasivo y metabólicamente independiente, por ejemplo, la captación pasiva de metales por la biomasa microbiana. Esta captación, se puede realizar ya sea por la biomasa muerta o fragmentos de células y tejidos, los que pueden tener algunas ventajas, tanto para la comodidad, seguridad de manipulación y preparación del sustrato biológico. Sin embargo, también puede ocurrir adsorción o absorción de sorbatos por parte de células vivas, a través de un mecanismo pasivo de complejación en la superficie sobre las paredes celulares y/o otras capas exteriores, siendo este un primer paso rápido y reversible dentro de un mecanismo conjunto mucho más lento y complejo de bioacumulación. Ambos mecanismos pueden superponerse contribuyendo a la confusión adicional en el uso de la terminología. La bioacumulación es una función de los organismos vivos que depende de una variedad de mecanismos biológicos, incluyendo procesos intra y extracelulares, donde la absorción pasiva juega un papel limitado y no muy bien definida [9]. Cabe señalar que los procesos de biosorción pasivos que ocurren en la biomasa viva están sujetos a efectos de las cambiantes condiciones físico-químicas resultantes de los cambios en el pH, ligandos disponibles y otros metabolitos como resultado de la actividad metabólica y posibles respuestas de estrés causadas por el sorbato de tóxico. Esto complica la realización de descripciones adecuadas de los procesos y modelos de predicción para el uso práctico.

De esta manera, la bioacumulación se utiliza para describir el proceso que incluye las células vivas, mientras que los mecanismos de biosorción se refieren a la utilización de la biomasa muerta.

Por todo lo expuesto previamente, la mejor definición de "biosorción" puede darse como: un proceso físico-químico independiente del metabolismo de la biomasa que incluye una variedad de mecanismos como la absorción, adsorción, el intercambio iónico, formación de complejos de superficie y la precipitación. Los procesos de biosorción son muy importantes en el medio ambiente y en los procedimientos de tratamiento biológico convencionales. La biosorción se ha dirigido a la eliminación o recuperación de sustancias orgánicas e inorgánicas de

soluciones por material biológico que puede incluir microorganismos vivos o muertos y sus componentes, algas marinas, materias vegetales, hongos, residuos industriales y agrícolas y residuos naturales.

Durante décadas biosorción ha sido anunciada como una prometedora biotecnología de limpieza. A pesar del progreso significativo en nuestra comprensión de este fenómeno complejo y un aumento dramático en las publicaciones en esta área de investigación, la comercialización de este tipo de tecnologías ha sido muy limitada hasta el momento. Aunque se ha discutido este proceso en la literatura desde hace 60 años con más de 13000 artículos científicos [1], hasta el momento no ha sido ampliamente aplicado en la industria. La razón plausible que obstaculiza la aplicación de este proceso en escala industrial podría estar relacionada con la baja estabilidad y baja resistencia mecánica de la biomasa. A pesar de que los sorbentes presentados exhiben una muy alta capacidad, han aparecido problemas en la etapa de regeneración del mismo y su deterioro con las sucesivas reutilizaciones. El concepto de recuperación y reutilización de un sorbente juega un papel esencial en el éxito del proceso de sorción, en esta perspectiva la biosorción ha perdido competitividad frente al intercambio de iones. La recuperación y la reutilización de la biomasa es esencial, de lo contrario, para ser implementados a gran escala dependerán de un suministro continuo de biomasa de sorbente fresca a un bajísimo costo.

4.1.1. Sorción

Como se mencionó previamente, la biosorción es un proceso físico-químico independiente del metabolismo del material biológico utilizado, el cual es empleado con el objetivo de remover sustancias de una solución. La biosorción es de esta forma un proceso que involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida, usualmente agua, que contiene disuelta o suspendida la especie a ser removida (sorbato).

4.1.1.1. Biosorbentes

Se han utilizado como biosorbentes una amplia gama de biomateriales disponibles en la naturaleza. Muchos tipos de biomasa microbiana, vegetal y animal y productos derivados de ellos, han sido propuestos para remoción de diversas sustancias y en una gran variedad de maneras. En los últimos años se han presentado aplicaciones utilizando materiales de desecho agrícolas [10, 11], polisacáridos [12], y biomateriales de residuos industriales [13-15]. Entre estos biomateriales, el quitosano, un polisacárido aminado natural ha recibido amplia atención para el tratamiento de un gran número de contaminantes acuáticos, debido a su alto contenido de grupos amino y grupos hidroxilo [16].

Así mismo, una amplia gama de materiales biológicos, especialmente bacterias, cianobacterias, algas (incluyendo microalgas y macroalgas), levaduras y hongos [17-20] han llamado mucho la atención para la eliminación y recuperación de los iones de metales pesados; debido a su buen rendimiento, bajo costo, y disponibilidad de grandes cantidades. Estos microorganismos presentan en su pared celular abundantes grupos funcionales quelantes, los que les confieren una alta afinidad por los iones metálicos [2].

Aparte de los biosorbentes naturales antes mencionados, se ha informado en la literatura, otros biomateriales para uso como biosorbentes: la cáscara de arroz, la cáscara de coco, cortezas de vegetales, hojas vegetales, aserrín, bagazo de caña y musgos [13].

En general, los biosorbentes son biomasa o desechos naturalmente abundantes que se utilizan luego de ser simplemente lavados y secados o mediante una preparación que puede incluir inactivación y/o lavados con ácido o base y posterior secado.

En algunos casos la molienda de la biomasa seca, proporciona partículas de sorbente estables con tamaño adecuado, mientras que en otros casos la biomasa tiene que ser inmovilizada ya sea por una matriz de polímero sintético o injertado sobre un material de soporte inorgánico tal como sílice, a fin de lograr partículas con las propiedades mecánicas requeridas [21, 22].

En general, la mayor parte del biosorbente utilizado corresponde a biomasa muerta, ésta muestra ventajas específicas en comparación con el uso de microorganismos vivos: células muertas pueden ser fácilmente almacenadas o usadas por períodos de tiempo más largos, la biomasa muerta no sufre limitaciones por toxicidad de los metales, no se requiere suministro de nutrientes, los biosorbentes derivados de biomasa muerta presentan en algunos casos la posibilidad de reutilización por liberación del metal. Sin embargo, el uso de la biomasa muerta, en forma de polvo tiene algunas desventajas tales como: dificultad en la separación de la biomasa del sistema de reacción, la pérdida de masa después de la regeneración, la mala resistencia mecánica, y el pequeño tamaño de partícula que hace que sea difícil de usar en diferentes lotes y sistemas continuos. Sin embargo, estos problemas se podrían superarse mediante el uso de un método de inmovilización adecuada.

4.1.1.2. ***Sorbatos***

En la bibliografía se han informado una amplia gama de sorbatos capaces de ser removidos de soluciones acuosas mediante el uso de biosorbentes: desde metales, fluoruros, ftalatos, drogas farmacéuticas y colorantes. Sin embargo la gran mayoría de los trabajos presentados están dirigidos a iones metálicos, principalmente metales pesados, seguidos de actínidos, lantánidos, metaloides y radioisótopos [23].

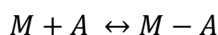
4.1.2. **Mecanismos de sorción**

4.1.2.1. ***Interacción entre los biosorbentes y los iones metálicos***

La biosorción es un proceso físico-químico pasivo, es decir independiente del metabolismo, en la cual los mecanismos de interacción entre los metales y la biomasa incluyen: adsorción, intercambio iónico y la coordinación con distintos grupos funcionales presentes en las biomoléculas del sorbente. La biosorción es reversible y habitualmente rápida, otorgando al biosorbente propiedades análogas a las resinas de intercambio iónico convencionales [6]. Sin embargo, la estructura química del material biológico es compleja y la variedad de componentes estructurales presentes en la biomasa contienen diversos grupos funcionales capaces de interactuar con los iones metálicos, por ejemplo: carboxilo, fosfato, hidroxilo, amino y tiol, entre otros. Dependiendo del sistema y condiciones dadas, la biosorción puede ser un proceso muy mecanísticamente muy complejo [2]. Además de los mencionados, pueden darse una microprecipitación en la matriz extracelular como otro mecanismo posible, que en caso de producirse, puede interferir con la adsorción y/o desorción. Usualmente la microprecipitación conduce a capacidades de remoción muy altas de captación, pero imposibilita la desorción y consecuentemente la reutilización.

En la práctica, los diversos mecanismos de interacción implicados en la biosorción probablemente funcionan todos a la vez en menor o mayor grado.

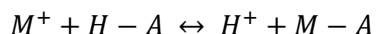
La representación más sencilla del fenómeno de incorporación del sorbato al sólido está dada por la Ecuación 4-1, y modela la sorción como la unión del metal a un sitio activo libre en el biosorbente [19], en contraposición con un sitio ya ocupado con otra especie.



Ecuación 4-1. Reacción química de sorción. M representa el ión metálico en solución, A el sitio activo en el biosorbente y M-A en complejo metal-sorbente

Esta modelización esta derivada de los trabajos de Langmuir, el cual la introdujo en 1918 para sorción de gases en sólidos. En este modelo se asume que todos los sitios activos poseen igual afinidad por el sorbato. Las fuerzas involucradas en este caso, pueden ser electrostáticas de Van der Waals u otras.

A diferencia, de esto, el modelo de intercambio iónico, es descrito por la Ecuación 4-2. En este caso, el sitio activo esta previamente ocupado por otro catión el cual es reemplazado parcialmente por el sorbato. En este caso las fuerzas actuantes son puramente electrostáticas.



Ecuación 4-2. Proceso de intercambio iónico. M⁺ representa el ión metálico en solución, A el grupo funcional negativo en el biosorbente, H⁺ el catión ligado inicialmente y M-A la unión del metal y en grupo por fuerzas electrostáticas.

El intercambio en general no se da en relación equimolar, ya que metales divalentes suelen reemplazar a iones monovalentes.

4.1.2.1.1. Coordinación

Los distintos tipos de iones metálicos a ser removidos, presentan diferentes afinidades por los grupos funcionales presentes en el biosorbente para la formación de compuestos de coordinación. Esta diferencia de afinidad, puede ser analizada [24] utilizando el principio HSAB (clasificación de ácidos y bases de Lewis como duros y blandos). Los metales tipo A (ácidos duros) coordinan preferentemente con ligandos oxigenados (duros también). Los metales tipo B (ácidos blandos) forman compuestos de coordinación con ligandos conteniendo azufre o nitrógeno preferentemente.

En la Tabla 4-1, se muestra la clasificación de iones metálicos como cationes tipo A, cationes tipo B y cationes de metales de transición, la cual está gobernada por el número de electrones en la capa exterior. También se muestra la clasificación de ácidos duros y blandos. Existen varias clasificaciones de sistemas biológicos relacionados con metales que derivan de las propiedades como ácidos de Lewis de los iones metálicos dando diferentes preferencias por los distintos ligandos, y guiando de esta manera ciertos aspectos de la actividad biológica. Los ligandos conteniendo oxígeno son duros mientras que los ligandos conteniendo grupos azufrados son blandos.

En general, los ligandos duros se unen a los iones metálicos duros y los ligandos blandos se unen a iones metálicos blandos [25]. Sin embargo, en una mezcla de iones metálicos duros y blandos, los metales blandos podrían desplazar a los duros para la unión a los ligandos. Los cationes duros, por ejemplo, Na⁺, K⁺, Mg⁺², son generalmente pequeños, exhiben baja

polarizabilidad y tienden a formar una unión electrostática con ligandos. Los cationes blandos, por ejemplo, Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , tienen alta polarizabilidad y tienden a formar una unión covalente con los ligandos. Muchos iones metálicos esenciales, por ejemplo, Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , son duros, mientras que muchos metales tóxicos no esenciales, por ejemplo, Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , son blandos. Sin embargo, existen metales biológicamente no esenciales que son duros, como por ejemplo: Rb^+ , Sr^{2+} y Al^{3+} . Una categoría intermedia incluye a Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} .

La necesidad de las categorías intermedias, refleja que las propiedades de los iones metálicos varían gradualmente en lugar de encontrarse cambios abruptos, y pone de relieve la dificultad de lograr una definición rigurosa.

Iones metálicos tipo A	Intermedios	Iones metálicos tipo B
Configuración electrónica de un gas noble	Nivel electrónico <i>d</i> con 1-9 electrones.	Configuración electrónica correspondiente a Ni^0 , Pd^0 y Pt^0
Baja polarizabilidad		Alta polarizabilidad
Esferas rígidas	No esféricamente simétricos	Esferas blandas
Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Ti^{4+} , etc.	V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} , etc.	Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} , etc.
Ácidos duros	Intermedios	Ácidos blandos
Metales tipo A más: Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , UO^{2+} , VO^{2+}	Metales de transición divalentes más: Bi^{3+} , SO_2 , NO^+ , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$	Todos los metales tipo B menos: Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}
Átomo de preferencia en el ligando:		
$\text{N} \gg \text{P}$ $\text{O} \gg \text{S}$ $\text{F} \gg \text{Cl}$		$\text{P} \gg \text{N}$ $\text{S} \gg \text{O}$ $\text{I} \gg \text{F}$
Ligando:		
$\text{F} > \text{O} > \text{N} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{S}$ $\text{OH}^- > \text{RO}^- > \text{RCO}_2^-$ $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{NO}_3^-$ $\text{PO}_4^{3-} \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{ClO}_4^-$		$\text{S} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} = \text{N} > \text{O} > \text{F}$

Tabla 4-1. Clasificación de metales en tipo A (duros), tipo B (blandos) e intermedios, según la clasificación HSAB.

Si bien esta clasificación, puede explicar el comportamiento de muchos sistemas, las definiciones no son absolutas y pueden observarse variaciones dependiendo de numerosos factores.

Los grupos funcionales capaces de interactuar con los metales a remover, forman parte de las (macro)moléculas presentes en la estructura del biosorbente [2]. Un resumen sobre estos grupos funcionales, su clasificación HSAB y su ocurrencia en las distintas biomoléculas, se resume en la Tabla 4-2.

Grupo Funcional	Estructura	pKa	Clasific. HSAB	Átomo ligante	Presencia en biomoléculas
Hidroxilo	—OH	9,5 - 13	Duro	O	PS, UA, SPS, AA

Grupo Funcional	Estructura	pKa	Clasific. HSAB	Átomo ligante	Presencia en biomoléculas
Carbonilo		-	Duro	O	Unión peptídica
Carboxilo		1,7 - 4,7	Duro	O	UA, AA
Sulfhidrilo		8,3 – 10,8	Blando	S	AA
Sulfato		1,3	Duro	O	SPS
Tioeter		-	Blando	S	AA
Amina		8 - 11	Intermedia	N	Cto, AA
Amina secundaria		13	Intermedia	N	Cti, PG, unión peptídica, AA
Amida		-	Intermedia	N	AA
Imina		11,6 – 12,6	Intermedia	N	AA
Imidazole		6	Blando	N	AA
Fosfato		0,9 – 2,1	Duro	O	PL

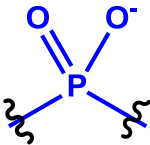
Grupo Funcional	Estructura	pKa	Clasific. HSAB	Átomo ligante	Presencia en biomoléculas
Fosfodiester		1,5	Duro	O	TA, LPS

Tabla 4-2. Grupos funcionales involucrados en biosorción. En azul los principales grupos. PS: polisacáridos, UA: ácidos urónicos, SPS: polisacáridos sulfatados, Cto: quistosano, PG: peptidoglicano, AA: aminoácidos, TA: ácido teicoico, PL, fosfolípidos, LPS: lipopolisacárido.

La pared celular es mayormente la que contiene las biomoléculas con grupos funcionales capaces de unir metales en la biosorción. Los diferentes tipos de biomasa utilizada presentan diferentes tipos de macromoléculas. Por ejemplo *Rhizopus* y otros mohos presentan abundantes capas de quitina en sus paredes celulares, las bacterias tienen cantidades significativas de peptidoglicano (Gram +) y ácido teicoico (Gram -) como componentes. Todas estas macromoléculas ofrecen importantes propiedades de intercambio iónico debido a los grupos funcionales presentes. La constitución de la pared celular de los hongos, se discute en detalle en la sección 4.1.2.6.

4.1.2.2. Factores con influencia sobre la sorción

Además del tipo y la estructura química del biosorbente, un número de factores fisicoquímicos tienen influencia sobre la performance de la sorción, los principales son [26]:

4.1.2.2.1. El pH de la solución

Es uno de los principales factores que afectan la biosorción debido a que controla: la química de los contaminantes, la actividad de los grupos funcionales en el biosorbente y la competencia con otros iones en solución. En general, un aumento del pH mejora la remoción de cationes y moléculas orgánicas básicas y una disminución en el pH mejora la remoción de aniones y moléculas orgánicas ácidas.

4.1.2.2.2. Fuerza iónica de la solución

Un aumento de la fuerza iónica reduce la eficiencia de remoción, debido en parte a la competencia por los sitios activos del biosorbente.

4.1.2.2.3. Concentración inicial de sorbato

A medida que aumenta la concentración inicial de sorbato en solución, habitualmente aumenta la cantidad sorbida por unidad de masa del biosorbente. Sin embargo decrece la eficiencia de remoción.

4.1.2.2.4. Interferencias causadas por otras especies en solución o en el biosorbente

La presencia de otros sorbatos en solución causa competencia por los sitios activos del biosorbente y de esta manera reducen la sorción de un determinado sorbato objetivo.

La naturaleza de los iones del mismo signo inicialmente sorbidos en el sorbente puede modificar la sorción del contaminante objetivo. Por ejemplo una masa fúngica saturada con Ca^{2+} ,

con Na^+ o con H^+ , mostrará diferentes grados de remoción de metales pesados divalentes debido a sus diferentes afinidades por sitios que actúen como intercambiadores iónicos u efectos amortiguadores de pH.

En el caso de iones metálicos, la presencia de contraiones en solución puede afectar la sorción, ya sea por complejación del contaminante en solución o permitiendo la unión de aductos complejos a otros sitios activos del sorbente [6].

4.1.2.2.5. *Historia y administración del biosorbente*

Las condiciones de crecimiento del biosorbente, el pre-tratamiento o modificaciones fisicoquímicas efectuadas sobre el mismo, tienen gran influencia sobre la eficiencia de sorción.

Asimismo, la administración del biosorbente en diferentes relaciones sólido/líquido o en diferentes granulometrías, podría influenciar la sorción de contaminantes.

4.1.2.2.6. *Temperatura*

El efecto de la temperatura es controversial en la bibliografía, lo que podría justificarse por la multiplicidad de mecanismos involucrados.

Park [26], sostiene que la temperatura habitualmente incrementa la remoción de los contaminantes debido al incremento de la actividad superficial y la energía cinética de sorbato. Sin embargo, valores muy extremos, pueden dañar la estructura física o química del sorbente.

Mientras que Wang [27], propone que debido a que la mayoría de las reacciones son exotérmicas, la capacidad de biosorción aumenta al disminuirse la temperatura.

Termodinámicamente, la dependencia con la temperatura estará gobernada por energía libre de Gibbs de sorción, la cual tiene un término entrópico y uno entálpico (Ecuación 4-3) [28].

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta S^0}{R}\right)}$$

Ecuación 4-3. Dependencia de la constante termodinámica de sorción con la entalpía y la entropía del proceso.

En cualquier caso, el análisis de la dependencia con la temperatura es complicado, debido a que pueden coexistir mecanismos de sorción actuando en forma simultánea, por lo que la dependencia debe hallarse experimentalmente.

4.1.2.2.7. *Diseño experimental*

Las condiciones experimentales en las que se realiza la sorción, pueden influir en los resultados obtenidos. Factores como velocidad de agitación, inmovilización, estudios en batch o en columna modifican la resistencia a la transferencia de masa y de esta manera tienen influencia en la capacidad de remoción.

4.1.2.2.8. *Tiempo de contacto*

El tiempo de contacto está determinado por el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio químico, saturando al biosorbente.

El mecanismo de eliminación del contaminante es generalmente un proceso que se desarrolla en cuatro pasos [18]:

- Migración del sorbato desde la solución a la superficie del sorbente.

- Difusión a través de la capa superficial de la biomasa.
- Fijación en el grupo activo.
- Difusión intra-particular hacia el interior de la biomasa.

Para cada sistema sorbente-sorbato, se establecen de esta forma, equilibrios específicos y el tiempo de sorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estos. Para altas concentraciones de sorbato, el proceso limitante es la difusión intra-particular, mientras que para bajas concentraciones el limitante es la fijación superficial [29].

La velocidad con la que el sorbato se transfiere de fase es usualmente alta, los tiempos necesarios para alcanzar la saturación están comprendidos entre los pocos minutos hasta las horas como máximo.

La dependencia de la sorción con el tiempo está descrita por la cinética de sorción.

4.1.2.3. **Cinética**

Para describir la biosorción en condiciones de no equilibrio se usan ampliamente dos modelos cinéticos, conocidos como *pseudo*-primer orden y *pseudo*-segundo orden [30].

En la mayoría de los trabajos los estudios cinéticos utilizan ambos modelos en paralelo, y finalmente uno de ellos es elegido como el mejor de acuerdo a su mejor ajuste a los datos experimentales. Estos modelos fueron utilizados por años sin que se hagan muchos esfuerzos en darles un marco teórico. De esta forma, el conocimiento actual sobre la cinética de la biosorción es mucho más empírico que teórico [31].

***pseudo*-primer orden:**

La ecuación lleva también el nombre de Lagergren y tiene en su forma diferencial, la expresión dada por la Ecuación 4-4

$$\frac{dQ_t}{dt} = k'_1 (Q_e - Q_t)$$

Ecuación 4-4. Ecuación de Lagergren. Q_t es la cantidad de sorbato sorbida a un tiempo t , Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) es la cantidad sorbida una vez alcanzado el equilibrio y k'_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad.

Conceptualmente, la ecuación de *pseudo*-primer orden, considera una dependencia lineal de la velocidad con la fuerza impulsora representada por la diferencia entre la concentración sorbida máxima y la correspondiente al instante t [32].

La Ecuación 4-4 es una ecuación diferencial, que es resuelta por separación de variables conduciendo a su forma integrada.

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k'_1 \cdot t})$$

Ecuación 4-5. Ecuación integrada de *pseudo*-primer orden.

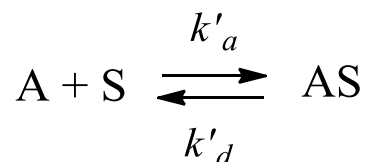
La velocidad inicial de sorción está dada por la Ecuación 4-6 y corresponde a la velocidad máxima con la que el sorbato es transferido a la fase sólida [17].

$$v_{0,1} = k'_1 \cdot Q_e$$

Ecuación 4-6. Velocidad inicial de sorción para la cinética de *pseudo*-primer orden.

El primer marco teórico para la cinética de primer orden fue publicado por Boyd [33], el cual desarrolló el modelo basado en un intercambio de metales en zeolitas orgánicas.

Liu[34], presenta una elegante deducción de la ecuación *pseudo*-primer orden, partiendo de una descripción del proceso como una cinética reversible dada por la Ecuación 4-7.



Ecuación 4-7. Descripción de la cinética de sorción. S es un sitio activo en el biosorbente, A es el sorbato en solución y SA representa al complejo sorbato-sorbente. k'_a y k'_d son las respectivas constantes de velocidad para los procesos de adsorción y desorción respectivamente.

La velocidad global de reacción está dada por:

$$-\frac{dC}{dt} = k'_a C - k'_d C_b$$

Ecuación 4-8. Velocidad global de reacción. C es la concentración en solución del sorbato a tiempo t y C_b es la concentración del sorbato en el sorbente.

Teniendo en cuenta esta descripción y mediante balances de masas del sorbato se llega a la Ecuación 4-4, donde $k'_1 = k'_a + k'_d$.

***pseudo*-segundo orden:**

La cinética de *pseudo*-segundo orden, es descripta en la Ecuación 4-9 y fue originalmente propuesta por Blanchard [35]. Siendo en este caso la velocidad proporcional al cuadrado de la fuerza impulsora.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k'_2 (Q_e - Q_t)^2$$

Ecuación 4-9. Cinética de *pseudo*-segundo orden. k'_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de segundo orden.

La forma integrada de la ecuación es:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k'_2 \cdot t}{1 + Q_e \cdot k'_2 \cdot t}$$

Ecuación 4-10. Forma integrada de la ecuación de *pseudo*-segundo orden.

Y la velocidad inicial de sorción:

$$v_{0,2} = k'_2 \cdot Q_e^2$$

Ecuación 4-11. Velocidad inicial de sorción para la cinética de *pseudo*-segundo orden.

Una interesante discusión teórica sobre los modelos de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden, puede encontrarse en el trabajo de Azizian [36].

4.1.2.4. **Isotermas de sorción de un único sorbato**

La calidad de un material sorbente es evaluada de acuerdo a cuanto sorbato puede capturar y mantener bajo su forma inmovilizada. Para ello, se determina la cantidad de metal

sorbida (q) por cantidad de biosorbente, la que puede expresarse en $[\text{mg Met. (g sorbente)}^{-1}]$ o $[\text{mmol Met. (g sorbente)}^{-1}]$.

El cálculo de la cantidad sorbida, suele hacerse mediante un balance de masa para el sorbato en solución:

$$Q_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m}$$

Ecuación 4-12. Cálculo de la cantidad de sorbato adsorbida por gramo de sorbente. Donde C_0 es la concentración inicial de metal, C_i es la concentración del sorbente en el instante i , V es el volumen de líquido y m es la masa de biosorbente empleada.

Cuando el sorbente se pone en contacto con una solución que contiene metales pesados, una porción de estos es transferida a la fase sólida, este proceso continúa hasta que se alcanza el equilibrio y Q arriba a su valor de equilibrio, Q_e . Este valor es una constante si se mantienen las condiciones experimentales, fuerza iónica, pH, temperatura, etc.

Además de las condiciones experimentales el valor de Q_e depende de la concentración del sorbato que queda en equilibrio, C_e . La relación entre Q_e y C_e es conocida como isoterma de sorción, la cual puede presentar distintas dependencias o perfiles, las cuales son descritas por modelos matemáticos muy empleados en bibliografía.

4.1.2.4.1. *Langmuir*

Esta isoterma, fue descrita por Langmuir [37] en 1918, quien examinó la adsorción de gases en superficies sólidas considerando la sorción como un fenómeno químico.

La isoterma de Langmuir, asume una sorción monocapa en una superficie que contiene finitos sitios activos. Una vez que uno de estos sitios es ocupado por una molécula de sorbato, no es posible que este interactúe con otra molécula de sorbato.

La isoterma de Langmuir, tiene una dependencia hiperbólica dada por la Ecuación 4-13.

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_{Eq} \cdot C_e}{1 + K_{Eq} \cdot C_e}$$

Ecuación 4-13. Isoterma de Langmuir.

En donde Q_m es la capacidad máxima de adsorción por unidad de masa de sorbente, K_{Eq} representa la constante de equilibrio para la reacción de sorción.

El modelo de Langmuir, es derivado aplicando una serie de asunciones:

- Todos los sitios activos poseen igual afinidad por el sorbato.
- La sorción es limitada a una monocapa.
- El número de especies sorbidas no puede exceder el número de sitios activos, esto es una estequiometría 1:1.

Plazinski [38], demuestra que la isoterma de Langmuir puede ser descrita a partir de la constante de equilibrio para la sorción en sorbente con sitios de única ocupación.

La isoterma de Langmuir, ha sido ampliamente usada para la descripción de los procesos de sorción, sin embargo no ofrece ningún tipo de interpretación sobre el mecanismo de sorción.

4.1.2.4.2. *Freundlich*

Freundlich propuso en 1907 [39] una isoterma que asume una sorción heterogénea, descrita por la ecuación:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F}$$

Ecuación 4-14. Isoterma de Freundlich.

Donde K_F es una constante relacionada con la capacidad de sorción, n_F es un parámetro relacionado con intensidad de sorción.

Al igual que la isoterma de Langmuir, posee 2 parámetros y ha sido ampliamente usada en la descripción de procesos de sorción. Pero a diferencia de esta, la isoterma de Freundlich resulta útil para sorbatos con sitios activos que presentan una distribución de afinidad por el sorbato. En estos casos se asume que los sitios con mayor afinidad son ocupados los primeros en ser ocupados y posteriormente son ocupados los demás. La constante n_F está relacionada con esta distribución de afinidad, a mayor valor mayor diferencia de afinidades.

4.1.2.4.3. *Temkin*

La isoterma de Temkin, es utilizada también para describir sorciones heterogéneas y tiene la expresión siguiente [40]:

$$Q_e = A \cdot \log(a_t \cdot C_e)$$

Ecuación 4-15. Isoterma de Temkin.

Esta isoterma posee 2 parámetros y el término esta dado por $A = RT \cdot b_t^{-1}$. Los parámetros de esta isoterma tienen el siguiente significado: b_t está relacionada al calor de sorción y a_t es la constante de Temkin.

4.1.2.4.4. *Sips*

Investigando la distribución de las energías de adsorción en una superficie catalítica, Sips propuso una isoterma descrita por la siguiente ecuación [41]:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_{Eq} \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_{Eq} \cdot C_e^{1/n}}$$

Ecuación 4-16. Isoterma de Sips.

Esta isoterma es conocida también como Langmuir-Freundlich, y posee un parámetro más que las anteriores. El parámetro n es conocido como constante de Sips.

Esta isoterma asume una superficie homogénea, pero considera la sorción como un proceso cooperativo debido a las interacciones sorbato-sorbente.

Liu [30], deriva teóricamente la isoterma de Sips, a partir de consideraciones sobre el equilibrio y termodinámicas.

4.1.2.4.5. *Dubinin–Radushkevich*

En 1947, en la ex URSS, Dubinin y Radushkevich desarrollaron la isoterma mostrada en la Ecuación 4-17, a partir de su trabajo con materiales porosos [30].

$$Q_e = Q_{RD} \cdot e^{(-K_{RD} \cdot \varepsilon^2)}$$

Ecuación 4-17. Isoterma de Dubinin-Radushkevich. En donde Q_{RD} es una constante que representa la capacidad de saturación monocapa, K_{RD} es una constante asociada con la energía de sorción y ε es el potencial de Polanyi, relacionado con la concentración de sorbato en equilibrio en la fase líquida.

La aproximación de sorción Polanyi asume un espacio de sorción con volumen fijo cerca de la superficie de sorbente y la existencia de un potencial de sorción en estos espacios. El espacio de sorción en la proximidad de una superficie sólida se caracteriza por una serie de superficies equipotenciales. Este potencial de sorción es independiente de la temperatura, pero varía según la naturaleza de sorbente y sorbato. El potencial de Polanyi, es definido según:

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

Ecuación 4-18. Potencial de Polanyi.

Reuniendo la Ecuación 4-18 en la Ecuación 4-17 y tomando logaritmo en ambos miembros, se arriba a la Ecuación 4-19, que es utilizada para el ajuste lineal de los datos experimentales.

$$\ln Q_e = \ln Q_{RD} - K_{RD} \cdot (R \cdot T)^2 \cdot \ln^2 \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

Ecuación 4-19. Forma lineal de la isoterma de R-D.

Una característica muy interesante de esta isoterma, es que permite estimar la energía de la sorción en forma directa a partir de los datos experimentales. La energía se relaciona con el parámetro K_{RD} según:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot K_{RD}}}$$

Ecuación 4-20. Cálculo de la energía de sorción a partir del parámetro K_{RD} .

El conocimiento de la energía de sorción resulta muy útil para comprender los mecanismos de sorción de un determinado sorbente [42]. La energía de adsorción media (E) calculada a partir de la isoterma de D-R proporciona información sobre la naturaleza de la sorción. Para $E < 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, un proceso físico domina el mecanismo de sorción. Si E está comprendida entre 8 y $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, el intercambio iónico es el factor dominante. Si $E > 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la sorción es dominada por difusión de partículas.

4.1.2.5. **Multi-sorbatos**

La mayoría de los estudios realizados sobre las isotermas de sorción, están enfocados a la sorción de un único contaminante. En contraste con esto, existen relativamente pocos trabajos que realicen aportes para intentar comprender el comportamiento de sorción en sistemas multi-componentes. Esta diferencia en la cantidad de contribuciones se debe a que el tratamiento matemático, su interpretación y representación es mucho más compleja en sistemas de varios componentes.

Cuando más de un componente de los presentes en una solución tiene afinidad por el sorbente, la sorción de ellos podría no comportarse de la manera predicha de acuerdo a los sistemas mono-componentes. Por este motivo, resulta de elevada importancia indagar sobre el

comportamiento de sistemas multi-componentes, mucho más cercanos a la realidad de los potenciales efluentes a tratar que los sistemas modelados con un único contaminante en soluciones sin otro tipo de componente (contaminante y/o matriz).

Las isothermas utilizadas para la descripción de sistemas multi-componentes, están relacionadas con los modelos de Langmuir y Freundlich o extensiones de los mismos [43-45] y se resumen en la Tabla 4-3.

Identificación	Modelo	Características
Langmuir	$Q_{i,Eq} = \frac{Q_{i,max} K_{i,Eq} C_{i,Eq}}{1 + \sum_j K_{j,Eq} C_{j,Eq}}$	$K_{i,Eq}$ constantes de Langmuir
Langmuir con una única capacidad	$Q_{i,Eq} = \frac{Q_{max} K_{i,Eq} C_{i,Eq}}{1 + \sum_j K_{j,Eq} C_{j,Eq}}$	Supone que existe una única capacidad máxima para todos los sorbatos.
Freundlich	$Q_{i,Eq} = K_{i,F} C_{i,Eq} \left(\sum_j a_{ij} C_{j,Eq} \right)^{n_i-1}$	a_{ij} coeficientes de competencia, $a_{ii} = 1$ $K_{i,F}$ Constante de Freundlich
Langmuir-Freundlich	$Q_{i,Eq} = \frac{Q_{i,max} K_{i,Eq} C_{i,Eq}^{1/n_i}}{1 + \sum_j K_{j,Eq} \cdot C_{j,Eq}^{1/n_j}}$	Isoterma experimental propuesta por Pagnanelli [46]

Tabla 4-3. Isothermas multi-sorbato empleadas en biosorción.

En sistemas multi-componentes, el comportamiento de un sorbato dado podría no ser el predicho en base los sistemas mono-componentes. En el caso de sistemas que obedecen a la isoterma de Langmuir, el efecto de la co-existencia entre los diferentes sorbatos puede evaluarse utilizando el cociente $Q_{m,i}^{mix}/Q_{m,i}^0$ [47], donde $Q_{m,i}^{mix}$ es la capacidad máxima de sorción en un sistema multi y $Q_{m,i}^0$ es la capacidad en el sistema de un único sorbato. El efecto de la presencia de los otros metales, de esta forma se estima como:

$Q_{m,i}^{mix}/Q_{m,i}^0 > 1$ la sorción del sorbato i , es promovida por la presencia de los otros metales.

$Q_{m,i}^{mix}/Q_{m,i}^0 = 1$ no se observa interacción para el sorbato i .

$Q_{m,i}^{mix}/Q_{m,i}^0 < 1$ la sorción del sorbato i , es suprimida por la presencia de otros componentes.

4.1.2.6. Características de los hongos

Uno de los objetivos del presente trabajo es evaluar la capacidad de remoción de metales mediante la biosorción utilizando como sorbente biomasa proveniente de un hongo muerto.

Resulta interesante de esta manera, conocer las características estructurales y las biomoléculas componentes de estos organismos.

4.1.2.6.1. Clasificación y características generales

Los hongos son organismos de tamaño muy variable, desde microscópicos hasta hongos de gran tamaño, los que incluyen desde las levaduras, mohos y otros. En los mohos como *Penicillium*, *Aspergillus*, etc, el cuerpo o estructura vegetativa de un hongo se denomina talo, que varía en complejidad y tamaño, desde una única célula a estructuras multicelulares. Un solo filamento se denomina hifa. Las hifas suelen crecer juntas, agrupándose en un conjunto llamado un micelio. Una clasificación de los hongos se muestra en la Tabla 4-4. A menos de los *oomycetes*, que son filogenéticamente distinto, los otros grupos de hongos están estrechamente relacionados.

Grupo	Nombre común	Hifa	Microorganismo representativo
<i>Ascomycetes</i>	Levaduras	Septada	<i>Neurospora</i> <i>Saccharomyces</i> <i>Morchella</i>
<i>Basidiomycetes</i>	Champiñones	Septada	<i>Amanita</i> <i>Agaricus</i>
<i>Zigomicetes</i>	Hongo del pan	Cenocítica	<i>Mucor</i> <i>Rhizopus</i>
<i>Oomicetes</i>	Hongos acuáticos	Cenocítica	<i>Allomyces</i>
<i>Deuteromycetes</i>	Hongos imperfectos	Septada	<i>Penicillium</i> <i>Aspergillus</i> <i>Candida</i>

Tabla 4-4. Clasificación de los hongos. Tomada de Madigan [48].

Las levaduras son hongos unicelulares principalmente ascomicetos. Los hongos pueden ser agrupados en mohos o levaduras, basado en el desarrollo del talo, es decir, su cuerpo o estructura vegetativa. Las levaduras se reproducen ya sea asexualmente por gemación y división transversal o sexualmente a través de la formación de esporas. Un moho consta de largos filamentos, ramificados, las hifas, que forman una masa enmarañada llamado un micelio. Las hifas puede ser septadas o cenocíticas.

Las hifas son típicamente 5-10 μm de ancho, pudiendo variar desde los 0,5 μm a 1,00 mm. El micelio se compone de una masa compleja de filamentos o hifas. Las hifas tienen paredes que se componen de celulosa o quitina o ambos de ellos. Existe un citoplasma común en las hifas. Por lo tanto la organización celular de los hongos puede clasificarse en tres tipos: (1) cenocíticas, donde la hifa contiene un citoplasma multi-nucleado, también llamado como aceptados; (2) tabicadas con protoplastos uni-nucleados, en los que la hifa se divide por paredes transversales o septos, cada compartimiento que contiene un único núcleo; (3) tabicadas con protoplastos multi-nucleados entre los tabiques. En las especies septadas hay un poro central en el tabique

que conecta el citoplasma de las células vecinas y permitiendo la migración de citoplasma y núcleos.

Las levaduras proporcionan un ejemplo de un hongo unicelular. Generalmente las células de levadura son más grandes que las bacterias y varían considerablemente en tamaño. Una célula de levadura típica es de aproximadamente 2,5 a 10 μm de ancho por 4,5 a 21 μm de longitud. La morfología de las células de levadura es comúnmente esférica a ovalada, dependiendo de la especie de levadura, nivel de nutrición, condiciones de crecimiento, etc. Las células de la mayoría de los hongos microscópicos crecen en asociaciones o colonias. La mayoría de las levaduras se reproducen como una única célula, sin embargo algunas levaduras pueden formar filamentos bajo ciertas condiciones.

En general, las células de levadura tienen una pared celular, membrana citoplasmática, citoplasma, un único núcleo, mitocondrias, retículo endoplasmático, aparato de Golgi, vacuolas y citoesqueleto. La levaduras no poseen flagelos pero si contiene la mayoría de los otras organelas eucariotas.

4.1.2.6.2. Pared celular

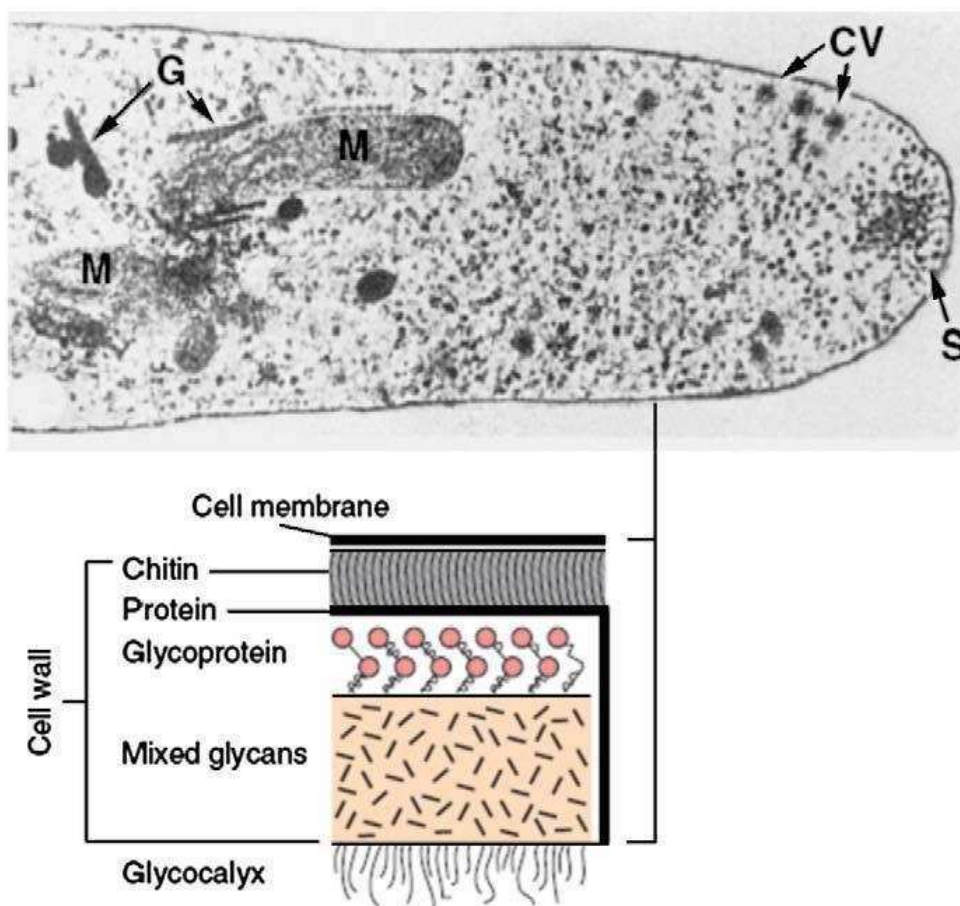


Figura 4-1. Sección lateral de una célula típica de un hongo. En la parte superior una micrografía electrónica, siendo: S extremo en crecimiento, CV vesículas recubiertas, G aparato de Golgi, M mitocondria. En la parte inferior esquema de la pared celular. Tomada de [49].

Las paredes celulares de los hongos y algas son rígidas ya que proporcionan soporte estructural, pero son diferentes en la composición química de las paredes celulares procariotas.

Las paredes celulares de los hongos contienen principalmente 80-90% de polisacáridos, con proteínas, lípidos, polifosfatos, e iones inorgánicos, que constituyen la matriz de la pared de cementación. La quitina es un constituyente común de las paredes celulares de los hongos. La quitina es un polisacárido fuerte pero flexible que contiene nitrógeno, está formada por residuos de N-acetilglucosamina. Las paredes celulares de los hongos, están formadas por dos capas (Figura 4-1): una capa exterior delgada que consiste de glucanos mixtos (tales como glucano, manano, o galactano), y una capa interior gruesa de fibras de polisacárido compuesta de quitina o celulosa con cadenas de quitina en disposición paralela.

La quitina constituye un 25-30 % m/m del peso seco de la pared celular. La pared celular contiene además 30% de glicano, 30% manano, 13% de proteínas, 8.5% de lípidos y 3% de cenizas. En estos biopolímeros, se encuentran presentes varios grupos funcionales capaces de unir metales: aminas, imidazol, fosfatos, sulfato, sulfhidrilo e hidroxilo [50].

La pared celular alcanza habitualmente al 30 % m/m del peso seco del hongo[23].

4.1.2.6.3. *Membrana celular*

La membrana celular de las células eucariotas consiste en una doble capa compuesta de lípidos, tales como fosfolípidos y esteroides (un promedio de alrededor del 40% de contenido de membrana) y moléculas proteicas (un promedio de alrededor del 60%). El Modelo de mosaico fluido para la estructura de la membrana es ampliamente aceptado. La membrana celular es una bicapa continua formada por lípidos que están orientadas con las cabezas polares hacia fuera y las colas hidrofóbicas hacia el centro de la membrana. Embebidos en numerosos sitios de esta bicapa se encuentran diversas proteínas globulares. Algunas membranas celulares son finas, teniendo en promedio, sólo 7 nm de espesor. Las membranas citoplasmáticas sirven como barreras selectivamente permeables. A diferencia de los procariotas, células eucariotas también contienen un número de organelas unidas a la membrana, que son lo suficientemente extensa como para abarcar del 60% al 80% de su superficie.

4.1.2.6.4. *Citoplasma*

El citoplasma contiene las organelas característicos de los organismos eucariotas, incluyendo las mitocondrias, ribosomas y un extenso retículo endoplasmático. Las vacuolas que contienen materiales de almacenamiento, tales como glucógeno, lípidos y volutina. En un hongo uni-celular tal como *Saccharomyces spp.*, El protoplasto está encerrado en una membrana semipermeable, la membrana plasmática, que está contenida dentro de una pared celular rígida. En especies filamentosas el protoplasma se concentra en las puntas de las hifas en crecimiento. Las hifas mayores suelen ser metabólicamente inactivas y contienen grandes vacuolas en su citoplasma. Los hongos carecen de clorofila y son heterótrofos. Un micelio normalmente desarrolla a partir de la germinación de una célula reproductiva o de una espora. La germinación inicialmente da como resultado la producción de una sola hifa larga que posteriormente se ramifica para formar una masa de hifas que constituye el micelio.

4.2. **Biosorbente utilizado**

En el presente trabajo se utilizó como material sorbente, biomasa seca proveniente de los cuerpos de fructificación del hongo *Polyporus tenuiculus*, cultivado por Alejandra Omarini [51].

El hongo *Polyporus tenuiculus* es una especie natural con origen en América del sur y América central. El hongo puede ser cultivado fácilmente sobre residuos industriales de naturaleza lignocelulósicos tales como paja de trigo y aserrín. El material así obtenido presenta la ventaja de ser homogéneo en el tiempo y ser obtenido utilizando materiales que de otra forma constituirían un desecho.

Polyporus tenuiculus (Polyporales, Basidiomycetes) es un miembro de la familia Polyporaceae. Los cuerpos fructíferos se estructuran con un himenio poroide. El píleo es de color blanquecino a amarillento cuando está fresco y se vuelve más oscuro cuando se seca, la superficie es de fibrosa a suave, y se puede encontrar en las maderas de la selva tropical del norte de Argentina y sur de Brasil. Esta especie se caracteriza por himenóforo poroide de grandes poros (3-5 por cm) y una suave carne. Se recoge y se cosecha en forma conjunta con otras setas comestibles en la zona mencionada por diferentes etnias autóctonas.

Se utilizaron diferentes lotes de hongo, cultivados durante seis días sobre residuos lignocelulósicos. Bajo las condiciones de crecimiento óptimas, el hongo mostró buenas capacidades de degradación de los sustratos utilizados, alcanzando valores de reducción de 67,2 – 74,5 % en celulosa, 80,4 – 87,5 % hemicelulosa y 60,6 – 66,2 % en lignina. El rendimiento biológico alcanzo al 82,7%.

Los cuerpos de fructificación cosechados, se congelaron en freezer (-80 °C), se liofilizaron y pulverizaron.

Las diferentes muestras de biomasa liofilizada son almacenadas en desecador y utilizadas sin otro tipo de tratamiento.

4.3. Experimental

4.3.1. Efecto del pH

El pH de la solución acuosa es una de las variables más importantes en el control del proceso de biosorción de metales pesados. El pH puede influir tanto en: las especies iónicas del metal que se encuentra en solución, como en la especiación de los grupos funcionales responsables de la unión a los metales. Como se describe en el punto 4.1.2.2.1, para los cationes, usualmente un aumento de pH favorece la remoción de los metales pesados.

Con el objetivo de indagar sobre el efecto del pH de la fase acuosa en la biosorción se llevaron a cabo experiencias con Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} a diferentes pH.

100 mL de solución 10 mg.L^{-1} de cada metal con el pH regulado en un rango 1 – 8, fueron puestos en contacto con 0,2 g de biomasa y agitados magnéticamente en Erlenmeyer durante 1 h (tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, ver punto 4.3.2).

El pH fue ajustado inicialmente utilizando NaOH o HCl y fue controlado durante la experiencia en $\pm 0,2$ unidades. Se evitaron valores de $pH \geq 8$, de forma de prevenir errores debido a la precipitación de los hidróxidos metálicos [52].

Los resultados se muestran en la Figura 4-2, en donde sobre el eje principal se grafica la capacidad de sorción en equilibrio Q_e y sobre el eje secundario el porcentaje de remoción. La eficiencia de sorción depende muy fuertemente del pH, observándose un marcado crecimiento a medida que se incrementa el pH.

Los datos experimentales fueron ajustados utilizando una función sigmoidea, según la Ecuación 4-21, en donde el parámetro x_0 corresponde al punto de inflexión.

$$y = \frac{a}{1 + e^{-k(x-x_0)}}$$

Ecuación 4-21. Función sigmoidea.

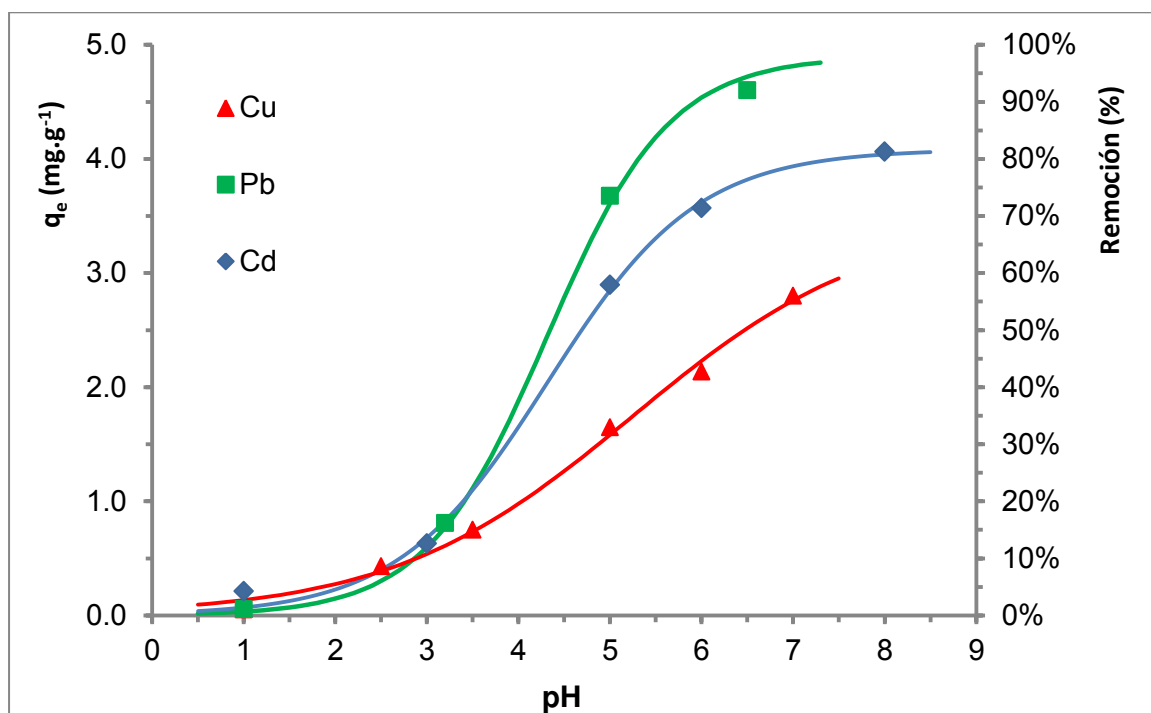


Figura 4-2. Efecto del pH en la capacidad de sorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} a un nivel de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Los valores de punto de inflexión calculados se presentan en la Tabla 4-5. Varios autores encuentran similares dependencias con el pH [53-56], lo que podría deberse a la desprotonación de los grupos carboxilo en el sorbente. El hecho de que en medios ácidos ($\text{pH} < 3$) disminuya de forma importante la capacidad de remoción, podría ser el resultado de la competencia entre los protones y los metales pesados por los sitios activos del sorbente.

Sorbato	Punto de inflexión
Pb^{2+}	$4,5 \pm 0,6$
Cd^{2+}	$4,3 \pm 0,5$
Cu^{2+}	$5,3 \pm 1,2$

Tabla 4-5. Puntos de inflexión calculados para la dependencia de la capacidad de sorción con el pH.

4.3.2. Cinética

El estudio de la cinética de sorción permite determinar la velocidad con que son retirados los metales del medio acuoso, sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación en los sistemas de tratamiento.

Con el objetivo de determinar la dependencia de la sorción con el tiempo de contacto se llevó a cabo un estudio cinético. Las experiencias se realizaron en batch utilizando 0,2 g de biosorbente y 100 mL de soluciones de concentración inicial 10 mg.L^{-1} , mediante una jeringa se retiraron muestras a diferentes tiempos comprendidos entre los 1,5 y 60 minutos. Las muestras fueron filtradas utilizando filtros de jeringa, diluidas y acondicionadas para el análisis por ICP-OES.

Comúnmente, en los trabajos sobre estudios cinéticos, los parámetros de los modelos se calculan aplicando transformaciones sobre las ecuaciones de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden en su forma integrada, Ecuación 4-5 y Ecuación 4-10 respectivamente. De esta forma se obtienen variables transformadas que presentan relaciones lineales, las cuales pueden ser fácilmente ajustadas en software corrientes como por ejemplo Excel. Estos tipos de programa utilizan el método de cuadrados mínimos conocido como OLS (Ordinary Linear Regression) [57]. Este tipo de tratamiento de datos es muy fácilmente implemtable, no obstante presenta una serie de inconvenientes [58]: Existen funciones que no pueden ser linealizadas, La utilización de OLS conduce a resultados erróneos cuando se trabaja con datos heterocedásticos, y en el caso particular del modelo de *pseudo*-primer orden, la utilización de su forma linealizada requiere el conocimiento previo de uno de los parámetros (Q_e).

En el presente trabajo, los datos experimentales fueron ajustados utilizando los modelos de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden utilizando regresiones no lineales (ver 4.5.3), procedimiento que por un lado evita los inconvenientes mencionados y por el otro es presentado en varios trabajos como recomendable [59, 60].

Como sorbatos se utilizaron los cationes divalentes de cobre, cadmio y plomo.

En la Tabla 4-6, se presentan los resultados obtenidos para el ajuste de modelos en la sorción de los metales estudiados sobre el *polyporus tenuiculus*. Teniendo en cuenta los valores de R^2 obtenidos para los 3 metales, puede concluirse que la sorción obedece una cinética de *pseudo*-segundo orden. Estos resultados están en acuerdo con trabajos previos realizados sobre hongos [61].

		Cu^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}
<i>pseudo</i> -primer orden	$k'_1 (\text{min}^{-1})$	$0,26 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,09$
	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	$1,69 \pm 0,12$	$3,11 \pm 0,19$	$3,45 \pm 0,78$
	$v_{0,1}$	$0,43 \pm 0,26$	$0,62 \pm 0,20$	$0,65 \pm 0,23$
	R^2	0,967	0,986	0,943
<i>pseudo</i> -segundo orden	$k'_2 (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$0,16 \pm 0,05$	$0,07 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,02$
	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	$1,90 \pm 0,10$	$3,53 \pm 0,08$	$3,86 \pm 0,18$
	$v_{0,2}$	$0,58 \pm 0,18$	$0,88 \pm 0,09$	$0,96 \pm 0,12$
	R^2	0,996	0,999	0,999

Tabla 4-6. Parámetros obtenidos para los modelos de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden, en la sorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} en *polyporus tenuiculus*.

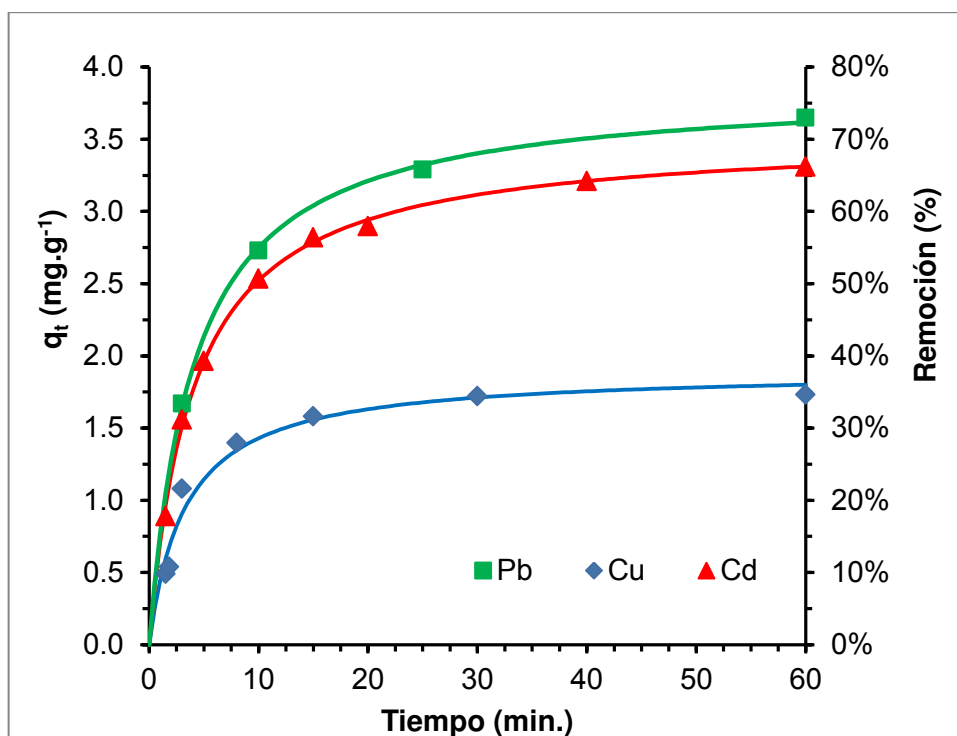


Figura 4-3. Datos experimentales y ajuste de *pseudo*-segundo orden para la evolución temporal de la sorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} . pH=5,0; concentración inicial 10 mg.L^{-1} y 0,2g de biomasa.

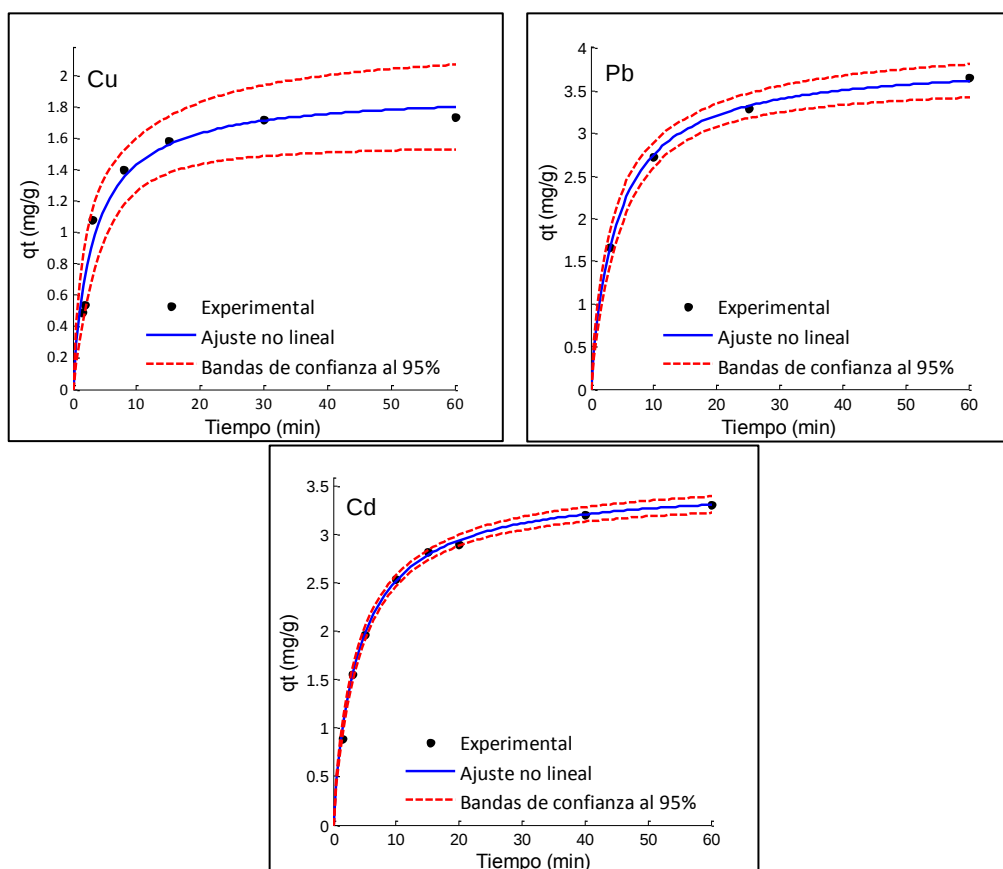


Figura 4-4. Ajuste de los datos cinéticos obtenidos para la ecuación de *pseudo*-segundo orden.

Estos resultados sugieren que la quimisorción es la etapa que controla la cinética, involucrando fuerzas debidas a electrones compartidos o intercambiados entre el sorbato y el sorbente [62].

La sorción es muy rápida para todos los metales, en 30 minutos se alcanza aproximadamente el 90% de Q_e . La velocidad inicial de sorción ($v_{0,2}$) sigue el orden $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2}$, lo que podría deberse al tamaño del catión.

En la Figura 4-3, se muestran los datos experimentales junto con el ajuste de *pseudo*-segundo orden para todos los metales, mientras que en la Figura 4-4, se muestran para cada metal individual los ajustes con sus correspondientes bandas de confianza.

4.3.3. Isotermas de adsorción mono-sorbato

Los equilibrios de sorción son descriptos por isotermas que gobiernan la distribución de un dado sorbato entre la fase líquida y el sorbente. Existen varias isotermas propuestas para describir dicho equilibrio. De esta manera la isoterma relaciona la cantidad de sorbato retenida en la fase sólida y la que permanece en solución a temperatura constante cuando se alcanza el equilibrio.

La forma de determinar qué tipo de isoterma sigue un dado equilibrio, es realizar experiencias a diferentes concentraciones iniciales de sorbato, permitiendo que se alcance el equilibrio. Una vez establecido el mismo, se toma una muestra de la fase líquida en donde determina la concentración del sorbato C_e , utilizando ésta última y la concentración inicial, C_0 , se calcula mediante un balance de masa la cantidad sorbida en el sólido, Q_e , ver sección 4.5.1. Estas experiencias se repiten de forma de cubrir un amplio rango de concentraciones y por último mediante cuadrados mínimos se determina qué modelo ajusta mejor los datos y los parámetros del mismo.

Existen isotermas con distinto número de parámetros, las más frecuentes son las de Langmuir y Freundlich que utilizan dos parámetros cada una, pero existen de un número mayor. Debido a que la bondad de ajuste se evalúa utilizando en coeficiente de determinación (4.5.3), se debe ser cuidadoso en la comparación de estos indicadores para isotermas de diferente número de parámetros, ya que los modelos presentan diferentes grados de libertad lo que podría conducir a conclusiones incorrectas. Por este motivo en el presente trabajo se utilizaron isotermas de 2 parámetros.

Los parámetros de las ecuaciones y las consideraciones termodinámicas de los modelos de equilibrio pueden proporcionar, una interpretación sobre el mecanismo de sorción, las características superficiales y la afinidad del sorbente por el sorbato.

Para el estudio de las isotermas de sorción se realizaron experiencias en batch utilizando 0,2 g de biomasa y 100 mL de solución de metal pesado en varios niveles de concentración. El tiempo de contacto se fijó en 60 minutos, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (Punto 4.3.2), y la del laboratorio se mantuvo en 25 ± 3 °C.

Las experiencias se llevaron a cabo sin regulación de pH, pero una vez tomada la muestra para análisis se realizaron mediciones del mismo, hallándose valores comprendidos entre $5 \leq pH \leq 6$.

En la Tabla 4-7 se resumen los parámetros de las isotermas ensayadas.

En todos los casos los datos experimentales son mejor ajustados por la isoterma de Langmuir ($R^2 > 0,99$), esto permite concluir que la sorción de los metales divalentes estudiados en *Polyporus tenuiculus* es un proceso monocapa.

		Cu^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}
Langmuir	K_{Eq} (L.mg ⁻¹)	0,040 ± 0,009	0,055 ± 0,017	0,019 ± 0,003
	Q_m (mg.g ⁻¹)	14,4 ± 1,1	11,4 ± 1,0	87,6 ± 7,6
	R^2	0,994	0,993	0,997
Freundlich	K_F	1,9 ± 1,2	1,94 ± 0,88	4,3 ± 2,6
	n_F	2,7 ± 1,0	2,82 ± 0,87	1,84 ± 0,45
	R^2	0,924	0,967	0,968
Temkin	A (mg.g ⁻¹)	2,7 ± 0,4	2,3 ± 0,2	15 ± 3
	a_t (L.mg ⁻¹)	0,5 ± 0,2	0,7 ± 0,2	0,31 ± 0,13
	R^2	0,983	0,990	0,965
Dubinin – Radushkevich	Q_{RD} (mg.g ⁻¹)	12,9 ± 2,5	9,0 ± 2,4	58 ± 19
	K_{RD} (Mol ² .J ⁻²)	(3,2 ± 2,2).10 ⁻⁵	(1,8 ± 2,4).10 ⁻⁵	(6,0 ± 5,6).10 ⁻⁵
	R^2	0.900	0.796	0.875

Tabla 4-7. Parámetros obtenidos para los ajustes de los datos experimentales por isotermas de 2 parámetros.

El parámetro Q_m del modelo de Langmuir esta asociado a la cantidad de sorbato necesario para formar la monocapa. La cobertura máxima de la superficie de biomasa encontrada es $0,85 \pm 0,07$ mEq.g⁻¹ para Pb, $0,45 \pm 0,04$ mEq.g⁻¹ para Cu y $0,20 \pm 0,02$ mEq.g⁻¹ para Cd. Siguiendo el orden: $\text{Pb}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$. Sin embargo la constante de afinidad, K_{Eq} , no sigue el mismo orden, sino que en este caso es: $\text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Pb}^{+2}$, esto provoca que los iones sean sorbidos con distinta eficiencia en rangos de concentración.

En la Figura 4-5, se muestran los datos experimentales junto con el ajuste correspondiente al modelo de Langmuir para todos los metales, mientras que en la Figura 4-6, se muestran para cada metal individual los ajustes con sus correspondientes bandas de confianza.

Los datos experimentales son ajustados muy pobremente por la isoterma de Dubinin – Radushkevich, por lo que lamentablemente no pueden utilizarse las consideración sobre el mecanismo de sorción desprendidas de su tratamiento teórico.

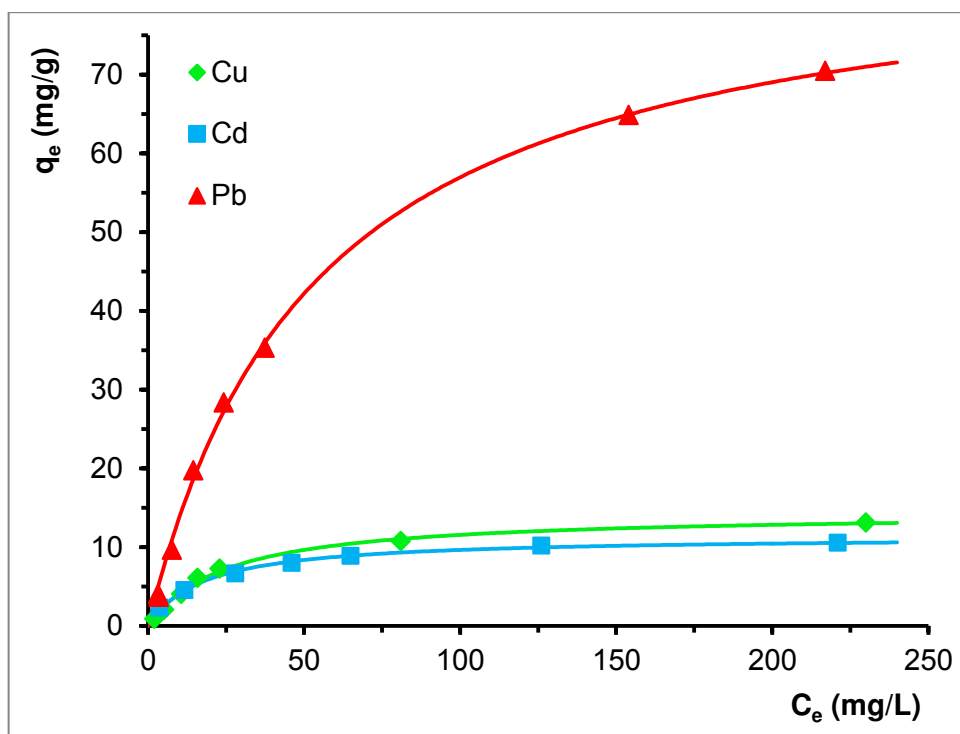


Figura 4-5. Datos experimentales y ajuste de la isoterma de Langmuir para la sorción de equilibrio de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} . pH=5,0; concentración inicial 10 mg.L^{-1} y 0,2g de biomasa.

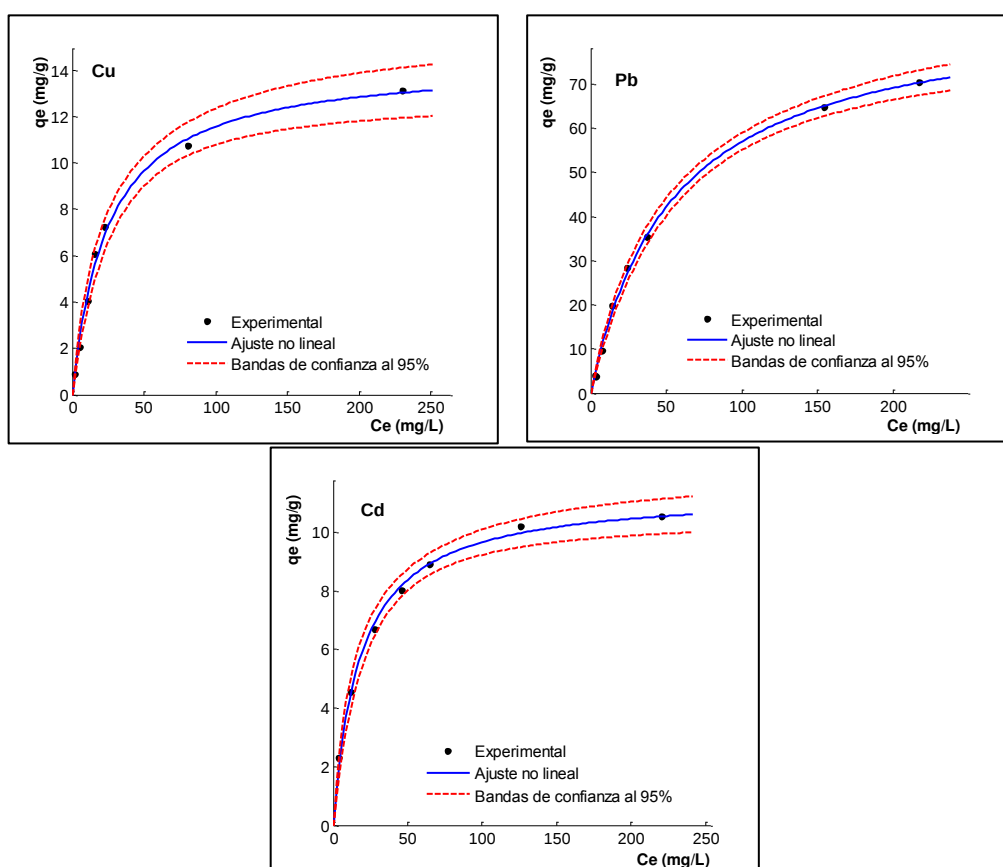


Figura 4-6. Ajuste de las isothermas de sorción utilizando el modelo de Langmuir.

4.3.4. Isotermas de adsorción multi-sorbato

Como se mencionó previamente, un sistema con más de un contaminante es más cercano a un efluente natural que uno con un único metal. Con el objetivo de estudiar el comportamiento de *Polyporus tenuiculus* frente a soluciones de varios metales se realizaron experiencias con soluciones conteniendo Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} , es decir los mismos que utilizaron en las experiencias monosorbato.

Las experiencias se realizaron en ensayos batch, utilizando 0,2 g de biomasa y 100 mL de soluciones multimetálicas, las cuales fueron agitadas durante 1 hora. Terminado este periodo, se controló el pH de la solución, estando comprendido en un rango $5 < \text{pH} < 6$, y se tomaron las muestras para ser analizadas por ICP-OES.

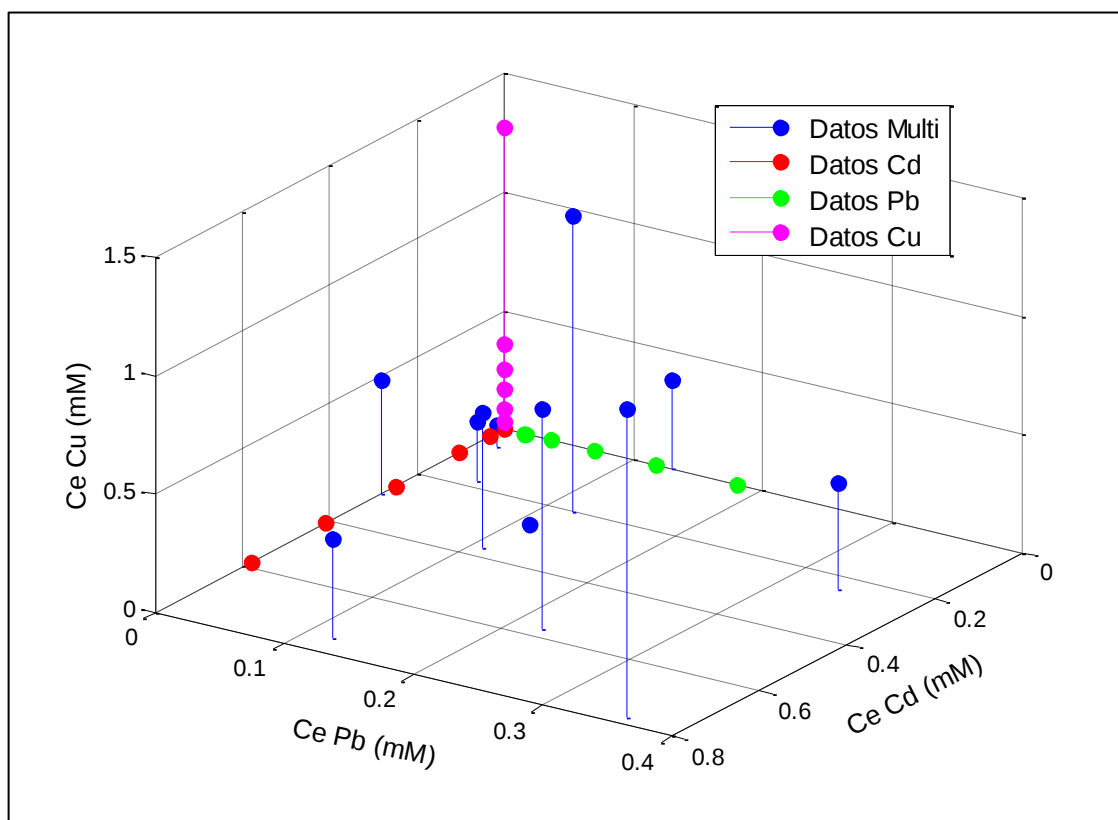


Figura 4-7. Mapeo del espacio muestral derivado del diseño experimental empleado para los ensayos multisorbato.

El rango de concentraciones empleado fue entre 0 y 100 mg.L^{-1} para cada metal, el diseño experimental se realizó de forma de muestrear eficientemente el subespacio ($\in \mathbb{R}_{\geq 0}^3$) de las concentraciones de los sorbato en el líquido. Las concentraciones de equilibrio en el líquido derivadas del diseño experimental empleado, se muestran para los 3 metales en la Figura 4-7. Cada punto corresponde a las concentraciones de equilibrio de los metales, $[\text{Q}_e\text{Cd}, \text{Q}_e\text{Pb}, \text{Q}_e\text{Cu}]$, en un experimento dado. Se utilizaron los datos obtenidos para las isotermas monosorbato (puntos sobre los ejes cartesianos) y puntos adicionales marcados en azul de forma de cubrir adecuadamente el espacio muestral.

Las isotermas multisorbato son funciones vectoriales, que en el caso de modelar la sorción de tres sorbato tienen la forma:

$$f: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3 [Q_e Cd, Q_e Pb, Q_e Cu] = f([C_e Cd, C_e Pb, C_e Cu]).$$

Ecuación 4-22. Forma vectorial de las isothermas multisorbato.

El ajuste de este tipo de ecuaciones no puede realizarse por métodos sencillos de cuadrados mínimos, por lo que se empleó un ajuste no lineal para funciones vectoriales implementado en MatLab, ver punto 4.5.4.

Los datos experimentales fueron ajustados utilizando las isothermas del tipo Langmuir encontradas en la bibliografía y resumidas en la Tabla 4-3. No se utilizaron otro tipo de isothermas como por ejemplo las de Freundlich, debido a que los resultados de las isothermas monosorbato indicaban el seguimiento del modelo de Langmuir.

Los parámetros obtenidos, el coeficiente de determinación y el error cuadrático medio se resumen en la Tabla 4-8. La identificación del modelo que gobierna la sorción en este sistema ternario no es sencilla en término a los parámetros calculados r^2 y $RMSEP$, ya que son muy similares para todas las isothermas ensayadas. El mejor ajuste lo presenta el modelo de Langmuir-Freundlich, con un r^2 máximo y un $RMSEP$ mínimo. Sin embargo esta es una isoterma de 9 parámetros. En segundo lugar, se encuentran la Langmuir, con un buen ajuste, muy cercano a la primera y con solamente 6 parámetros. Por último se encuentra isoterma denominada Langmuir con una única capacidad, con un ajuste un poco más pobre.

Los valores de $Q_{i,m}$ calculados para las dos primeras isothermas muestran gran similitud.

Sin existir demasiada diferencia entre los ajustes, se elige como modelo de sorción el modelo de Langmuir, debido a que:

- Presenta un buen ajuste.
- Es el teóricamente más sólido.
- Las isothermas monosorbato demostraron responder a este modelo.

Modelo	Parámetros hallados		
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Langmuir $Q_{i,Eq} = \frac{Q_{i,max} K_{i,Eq} C_{i,Eq}}{1 + \sum_j K_{j,Eq} C_{j,Eq}}$	$Q_{max} = 0,20 \pm 0,04$ $K_{Eq} = 1,34 \pm 0,33$	$Q_{max} = 0,27 \pm 0,05$ $K_{Eq} = 8,85 \pm 2,41$	$Q_{max} = 0,24 \pm 0,02$ $K_{Eq} = 2,53 \pm 0,56$
	$r^2 = 0,985$ $RMSEP = 0,0099 \text{ mMol.g}^{-1}$		
Langmuir con una única capacidad $Q_{i,Eq} = \frac{Q_{max} K_{i,Eq} C_{i,Eq}}{1 + \sum_j K_{j,Eq} C_{j,Eq}}$	$Q_{max} = 0,241 \pm 0,018$		
	$K_{Eq} = 1,04 \pm 0,12$	$K_{Eq} = 10,0 \pm 1,7$	$K_{Eq} = 2,43 \pm 0,53$
	$r^2 = 0,919$ $RMSEP = 0,011 \text{ mMol.g}^{-1}$		
Langmuir- Freundlich $Q_{i,Eq} = \frac{Q_{i,max} K_{i,Eq} C_{i,Eq}^{1/n_i}}{1 + \sum_j K_{j,Eq} C_{j,Eq}^{1/n_j}}$	$Q_{max} = 0,29 \pm 0,14$ $K_{Eq} = 0,60 \pm 0,43$ $n = 0,726 \pm 0,086$	$Q_{max} = 0,257 \pm 0,042$ $K_{Eq} = 10,8 \pm 3,0$ $n = 1,07 \pm 0,08$	$Q_{max} = 0,229 \pm 0,026$ $K_{Eq} = 2,68 \pm 0,43$ $n = 1,1 \pm 0,2$
	$r^2 = 0,988$ $RMSEP = 0,0081 \text{ mMol.g}^{-1}$		

Tabla 4-8. Ajuste de las isothermas multisorbato. Q_m en mMol.g^{-1} , K_{Eq} L.mMol^{-1} .

La representación gráfica de los resultados puede efectuarse mediante el empleo de superficies de nivel en el subespacio dominio $\in \mathbb{R}_{\geq 0}^3$, Figura 4-8.

Una solución conteniendo los tres metales pesados en equilibrio con la fase sólida, representará un punto en el subespacio dominio y determinará un punto en el subespacio imagen $\in \mathbb{R}_{\geq 0}^3: [Q_e Cd, Q_e Pb, Q_e Cu]$. La sorción de los metales puede ser predicha utilizando estos gráficos, este tipo de análisis fue primeramente propuesto por Lu [63].

Cada superficie en las figuras representa puntos en el subespacio dominio con idéntica capacidad de sorción, la cual se indica contiguo a la superficie. Es decir, cada superficie actúa como escala, o marcadores, de la capacidad de biosorción de cada metal.

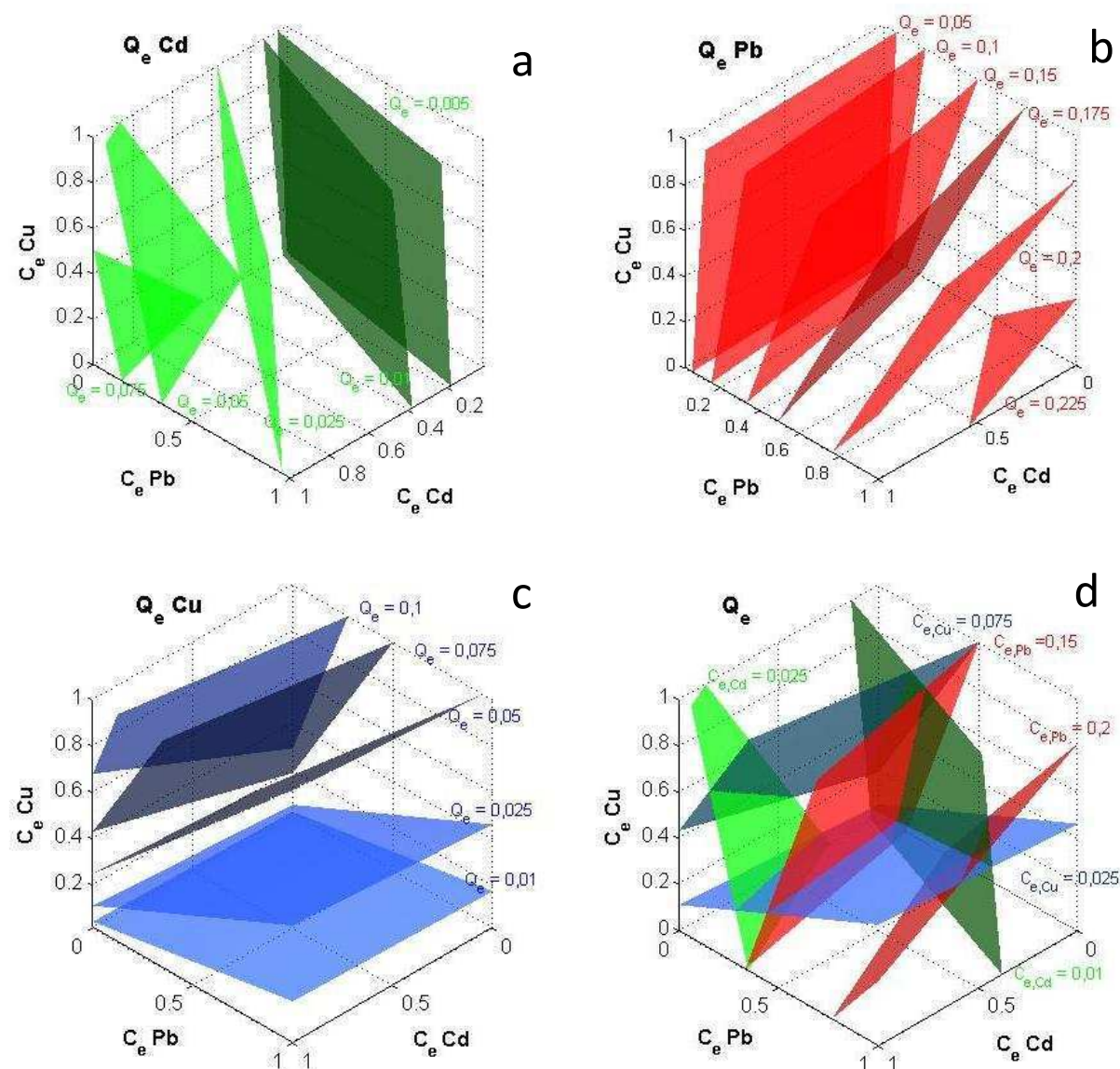


Figura 4-8. Superficies de nivel para la sorción simultánea de cadmio, plomo y cobre en *Polyporus tenuiculus*, construidas a partir del modelo de Langmuir calculado. Cada punto en un determinado plano representa concentraciones de equilibrio que determinan un nivel de de sorción. a) Sorción de cadmio, b) sorción de plomo, c) sorción de cobre y d) las 3 sorciones representadas en un único grafico.

Una vez que la composición en equilibrio de una mezcla ternaria de los metales es identificada, la capacidad de sorción puede ser fácilmente predicha a partir de esos gráficos de nivel.

Esta manera de calcular y visualizar los datos, presenta ciertas dificultades. En el tratamiento propuesto por Lu, se hacen inferencias sobre la capacidad de sorción (Q_e) en función de las concentraciones de equilibrio (C_e). La dificultad en este caso, radica en que, es mas provechoso predecir la capacidad de sorción en función de las concentraciones iniciales (C_0) que en función de su concentración de equilibrio. De esta manera, sería deseable una herramienta gráfica y analítica que permita predecir las capacidades de sorción en función de estas concentraciones iniciales y no de las concentraciones de equilibrio.

En el presente trabajo se propone un nuevo procedimiento para predecir las capacidades de sorción en función de las concentraciones iniciales de los metales.

Invirtiendo la función representada en la Ecuación 4-22, se puede calcular C_e en función de Q_e para cualquier punto en el espacio imagen:

$$f^{-1}: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3 [C_e Cd, C_e Pb, C_e Cu] = f^{-1}([Q_e Cd, Q_e Pb, Q_e Cu]) \quad a$$

$$C_i = \frac{Q_{e,i} \prod_{j \neq i} Q_{m,j}}{K_i (\prod_h Q_{e,h} - \sum_j \prod_{k \neq j} Q_{e,j} Q_{m,k})} \quad b$$

Ecuación 4-23. Inversión de las isothermas vectoriales. a) Forma generica de la inversión, f en este caso son las isothermas ajustadas del modelo de Langmuir. b) Funciones de Langmuir invertidas.

De esta forma a partir de cualquier punto en el espacio imagen puede conocerse el valor de concentraciones en equilibrio y a partir de estas últimas puede conocerse las concentraciones iniciales de los metales utilizando la Ecuación 4-12. Así, utilizando estas ecuaciones, puede resolverse mediante métodos numéricos la relación (ver sección 4.5.5):

$$g: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3 [Q_e Cd, Q_e Pb, Q_e Cu] = g([C_0 Cd, C_0 Pb, C_0 Cu])$$

Ecuación 4-24. Cálculo de la capacidad de sorción en función de las concentraciones iniciales de los metales.

Las superficies de nivel de $g: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ se representan en la Figura 4-9, aportando interesante información en el análisis de la sorción.

Una forma interesante de analizar las competencias entre los distintos sorbatos en diferentes niveles de concentración es presentada por Lu [63], en ella se representan en diagramas ternarios a concentración total constante las capacidades de sorción de cada metal.

La capacidad para un metal dado, es por supuesto máxima en el extremo del metal puro, decreciendo a medida que la proporción de los otros metales aumenta. La forma en que la sorción decrece es indicativa de cómo compiten los otros metales en un sistema dado. Las aristas del gráfico, corresponden a sistemas binarios, de esta forma si el decrecimiento por una

de estas aristas es más rápido que por la otra, será indicativo de una mayor competencia del metal que representa la arista de rápido decrecimiento.

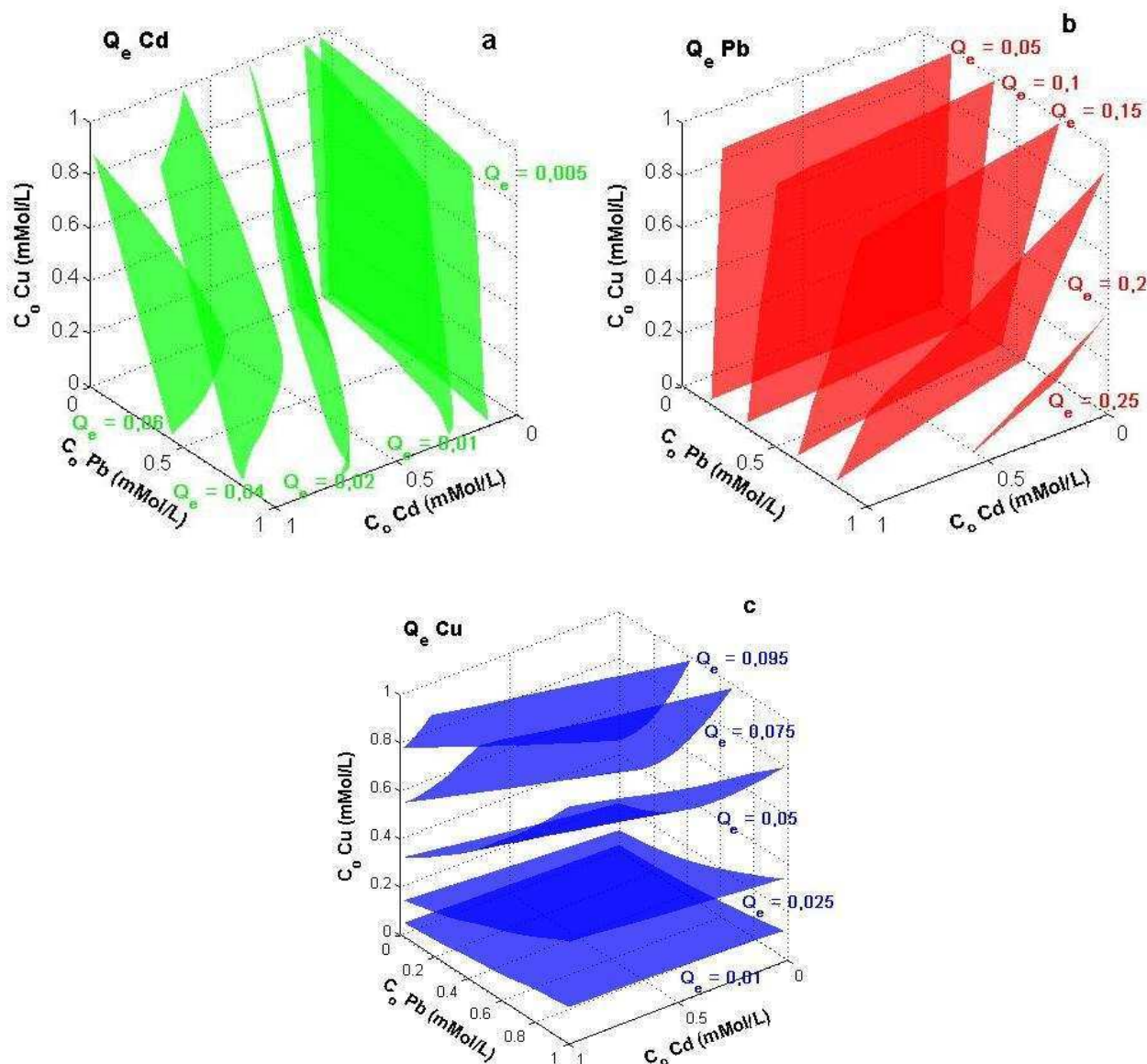


Figura 4-9. Superficies de nivel para la sorción simultánea de cadmio, plomo y cobre en *Polyporus tenuiculus*, construidas a partir de las concentraciones iniciales de los metales. Cada punto en un determinado plano representa concentraciones iniciales que determinan un único de nivel de capacidad de sorción. a) Sorción de cadmio, b) sorción de plomo, c) sorción de cobre.

En la Figura 4-10, se representan las capacidades de sorción de los metales ensayados para soluciones de concentración inicial 1 mM. En la sorción de cadmio (a), puede verse como el plomo compite más fuertemente que el cobre contra el cadmio. En la Fig (c), puede verse como el plomo desplaza mucho más al cobre que el cadmio, mientras que en la (b) se observa que ni el cadmio ni el cobre pueden desplazar al plomo del sorbente.

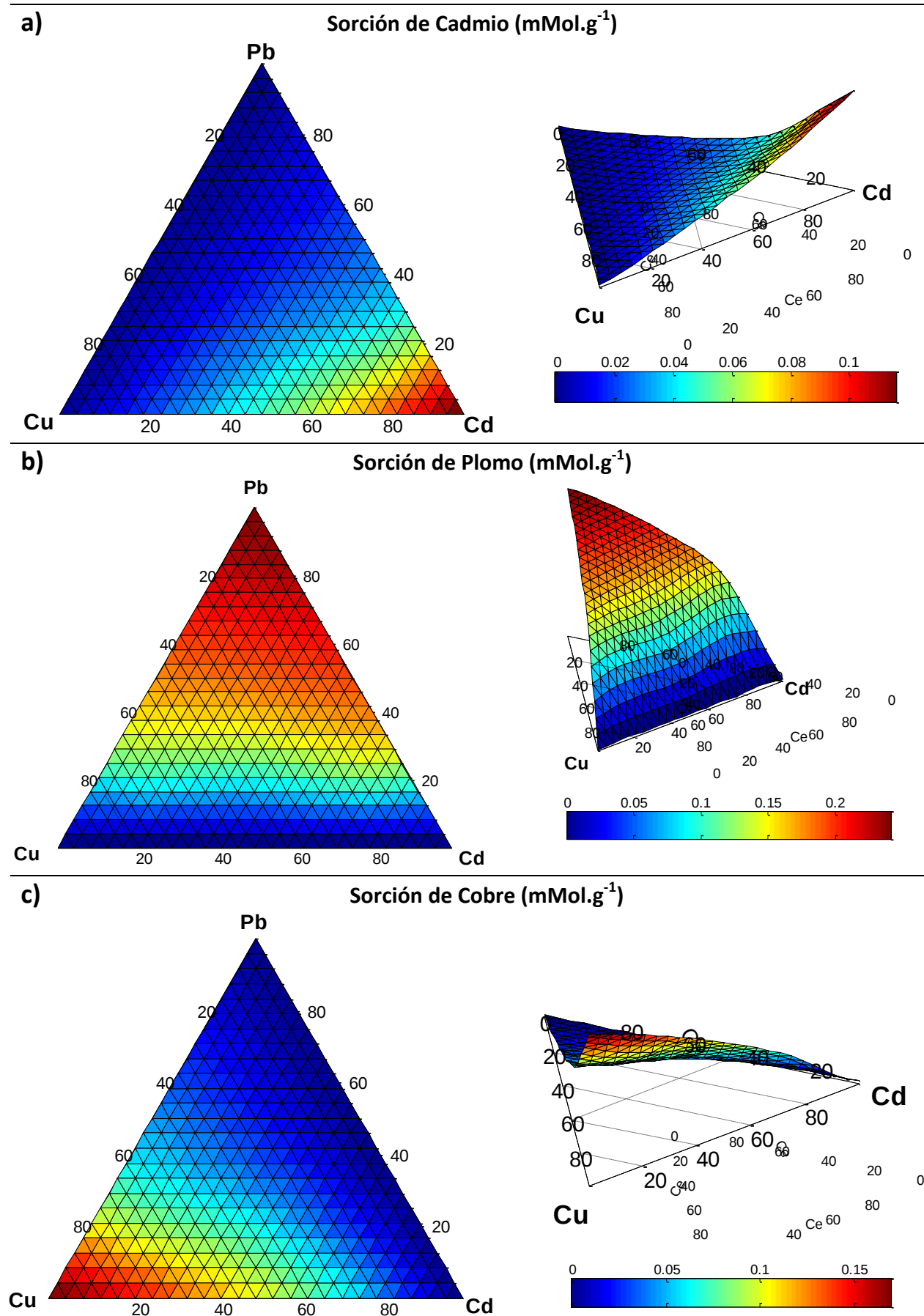
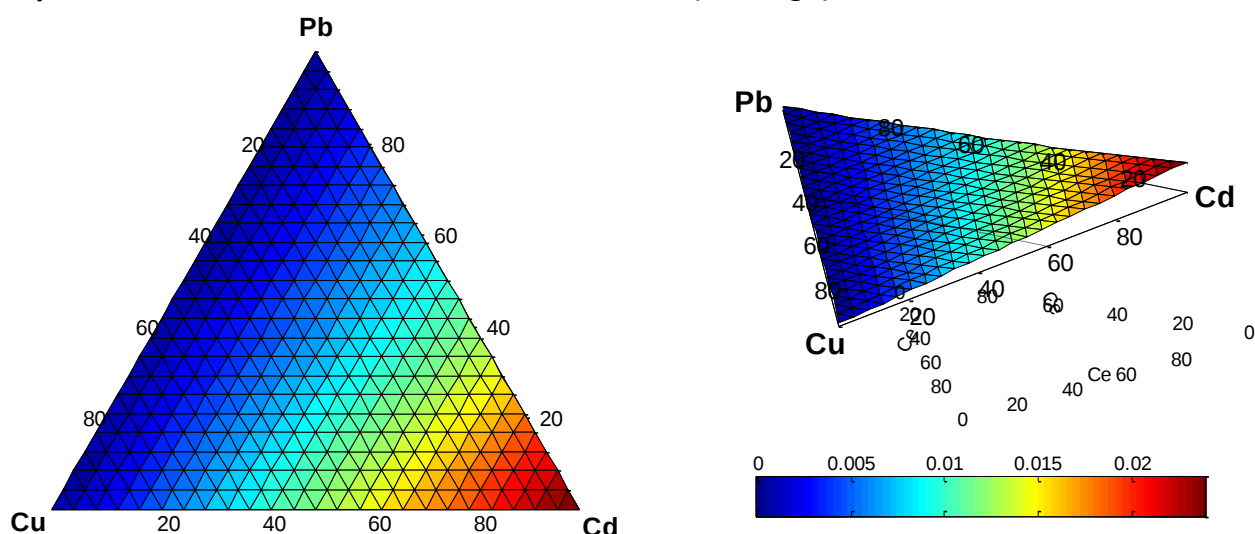


Figura 4-10. Diagramas ternarios a concentración de 1mM total. a) $Q_e\text{Cd}$, b) $Q_e\text{Pb}$ y a) $Q_e\text{Cu}$.

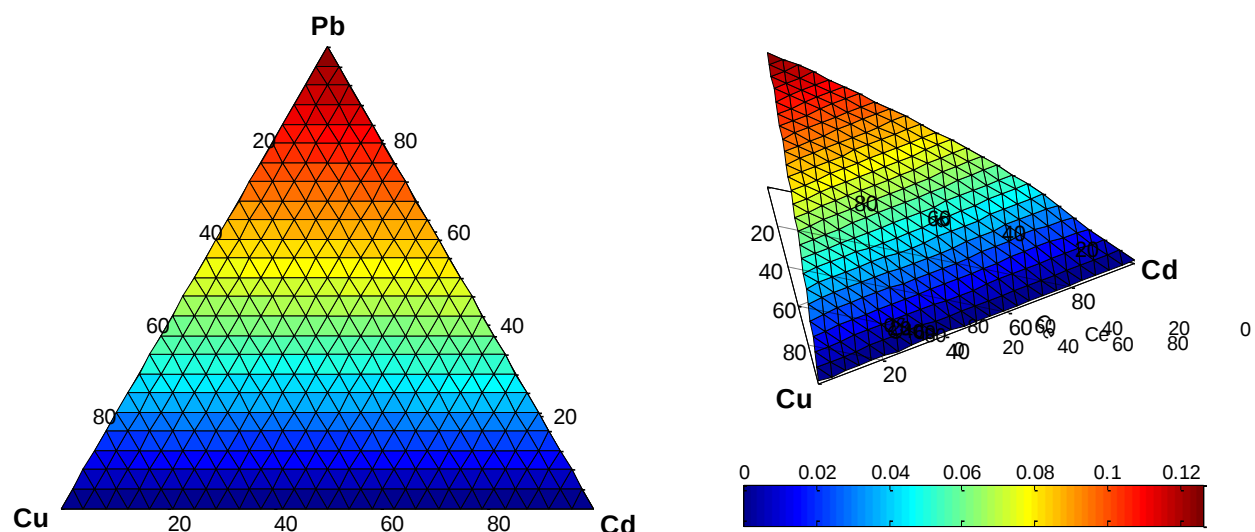
a)

Sorción de Cadmio (mMol.g^{-1})



b)

Sorción de Plomo (mMol.g^{-1})



c)

Sorción de Cobre (mMol.g^{-1})

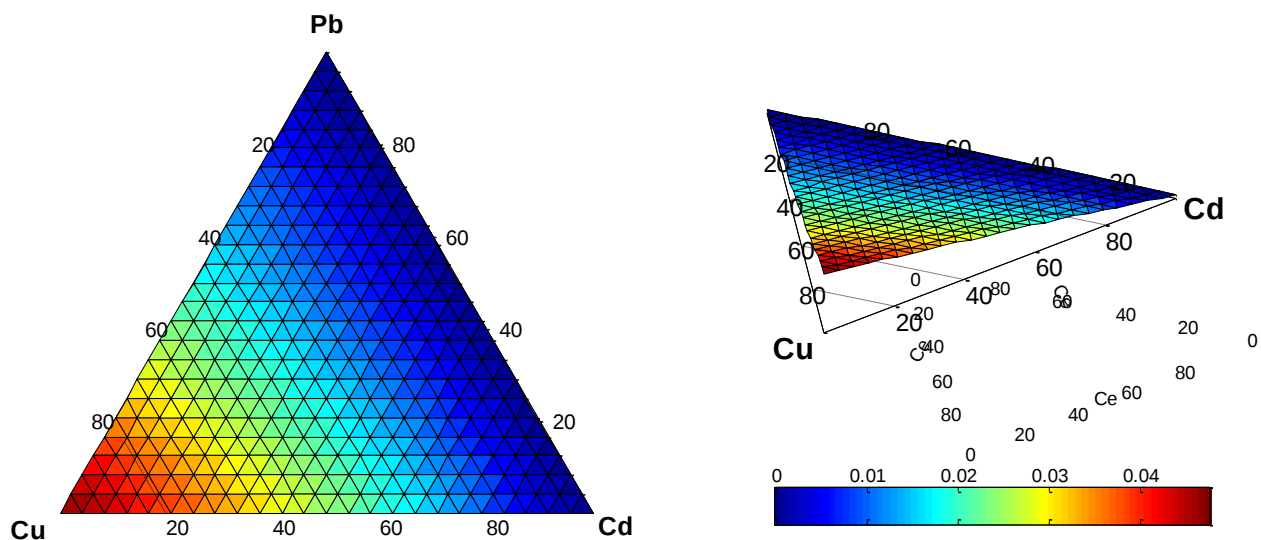


Figura 4-11. Diagramas ternarios a concentración de 0,1mM total. a) $Q_e\text{Cd}$, b) $Q_e\text{Pb}$ y a) $Q_e\text{Cu}$.

A diferencia de lo que se observa en niveles de concentración de 1mM, en niveles 10 veces más bajos (Figura 4-11) no se observa competencia apreciable entre metales, ya que el decrecimiento en todos los casos es aproximadamente simétrico con respecto a los ejes de los metales interferentes.

El efecto de interacción entre los metales puede ser estimado mediante el cociente de capacidades máximas calculadas para sistemas mono y multi sorbato [47]. En la Tabla 4-9, se muestran los cocientes obtenidos, en el caso del cobre no se observa interacción con los otros metales, ya que su cociente es estadísticamente indistinguible de 1, mientras que para cadmio se observa un efecto sinergista y para plomo un efecto antagonista. Esto sugiere que en la mezcla el cadmio desplaza parcialmente al plomo en la sorción. No obstante, éste último sigue siendo el más grandemente sorbido.

	Isotermas Multi	Isotermas Simples	$Q_{m,i}^{mix} / Q_{m,i}^0$
$Q_m Cd$ (mMol.g ⁻¹)	0,20 ± 0,04	0,101 ± 0,009	1,98 ± 0,43
$Q_m Pb$ (mMol.g ⁻¹)	0,27 ± 0,05	0,418 ± 0,037	0,65 ± 0,13
$Q_m Cu$ (mMol.g ⁻¹)	0,24 ± 0,02	0,223 ± 0,017	1,08 ± 0,12

Tabla 4-9. Capacidades máximas de sorción calculadas para sistemas de un único sorbato y sistemas de multiples sorbatos.

4.3.5. Influencia de la relación de fases (β)

En la gran mayoría de los trabajos sobre biosorbentes la relación de fases (sólida/líquida) es fijada en un valor dado y todas la experiencias son conducidas bajo el valor seleccionado, típicamente 0,2-0,5 g / 100 mL.

Resulta evidente que a una mayor relación de fases, la cantidad de tóxico removida del líquido será mayor. Sin embargo esta mejoría depende además de otros factores como la isoterma de sorción y la concentración inicial del metal. Pudiendo en algunos casos ser mínima la mejora en la performance debido al aumento de β y acarreando mayores costos y dificultades experimentales. Debido a esto resulta interesante conocer cómo se comporta la sorción en función de la relación de fases.

Existen algunos trabajos con estudios experimentales y/o teóricos sobre la relación de fases. La mayoría de estos, están enfocados más bien a la obtención del porcentaje de remoción del sorbato en función de β mas a que a un análisis del equilibrio químico [64].

En esta sección se discute cómo puede afectar la relación de fases en las características del equilibrio. Una vez determinado el tipo de isoterma obedecido por el sistema, el efecto de β sobre la sorción está determinado por un sistema de 2x2 representado en la Ecuación 4-25.

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_{Eq} \cdot C_e}{1 + K_{Eq} \cdot C_e} \quad (a)$$

$$m_{Tot, Sorbato} = Q_e \cdot m + C_e \cdot V \quad (b)$$

Ecuación 4-25. Sistema de 2x2 que determina la cantidad de sorbente en cada fase de acuerdo a la isoterma de Langmuir, obedecida en el presente trabajo. a) Isoterma de Langmuir, b) balance de masa para el sorbato. m es la masa de sorbente utilizada y V el volumen de líquido.

La Ecuación 4-25 puede ser resuelta en forma exacta de manera de conocer Q_e y C_e y en función de β , o de m y V . La resolución se muestra en la Ecuación 4-26.

$$Q_e = Q_m - \frac{Q_m}{1 + \frac{K_{Eq}m_{Sorb} - K_{Eq}mQ_m + \sqrt{4K_{Eq}m_{Sorb}V + (-K_{Eq}m_{Sorb} + K_{Eq}mQ_m + V)^2}}{2V}}$$

$$C_e = \frac{K_{Eq}m_{Sorb} - K_{Eq}mQ_m + \sqrt{4K_{Eq}m_{Sorb}V + (-K_{Eq}m_{Sorb} + K_{Eq}mQ_m + V)^2}}{2V}$$

Ecuación 4-26. Q_e y C_e y en función de los parámetros de Langmuir y de m y V .

De esta manera puede predecirse el comportamiento de la sorción a diferentes relaciones sólido/líquido en base a la experiencias realizadas únicamente a una relación dada.

En el presente trabajo se utilizó mayormente una relación 0,2 g / 100 mL, con esta relación de fases se establecieron la isoterma que sigue el sistema y sus correspondientes valores. Utilizando estos resultados y la Ecuación 4-26 se predijo la influencia de la relación de fases en la sorción, la que se muestra en línea continua en la Figura 4-12.

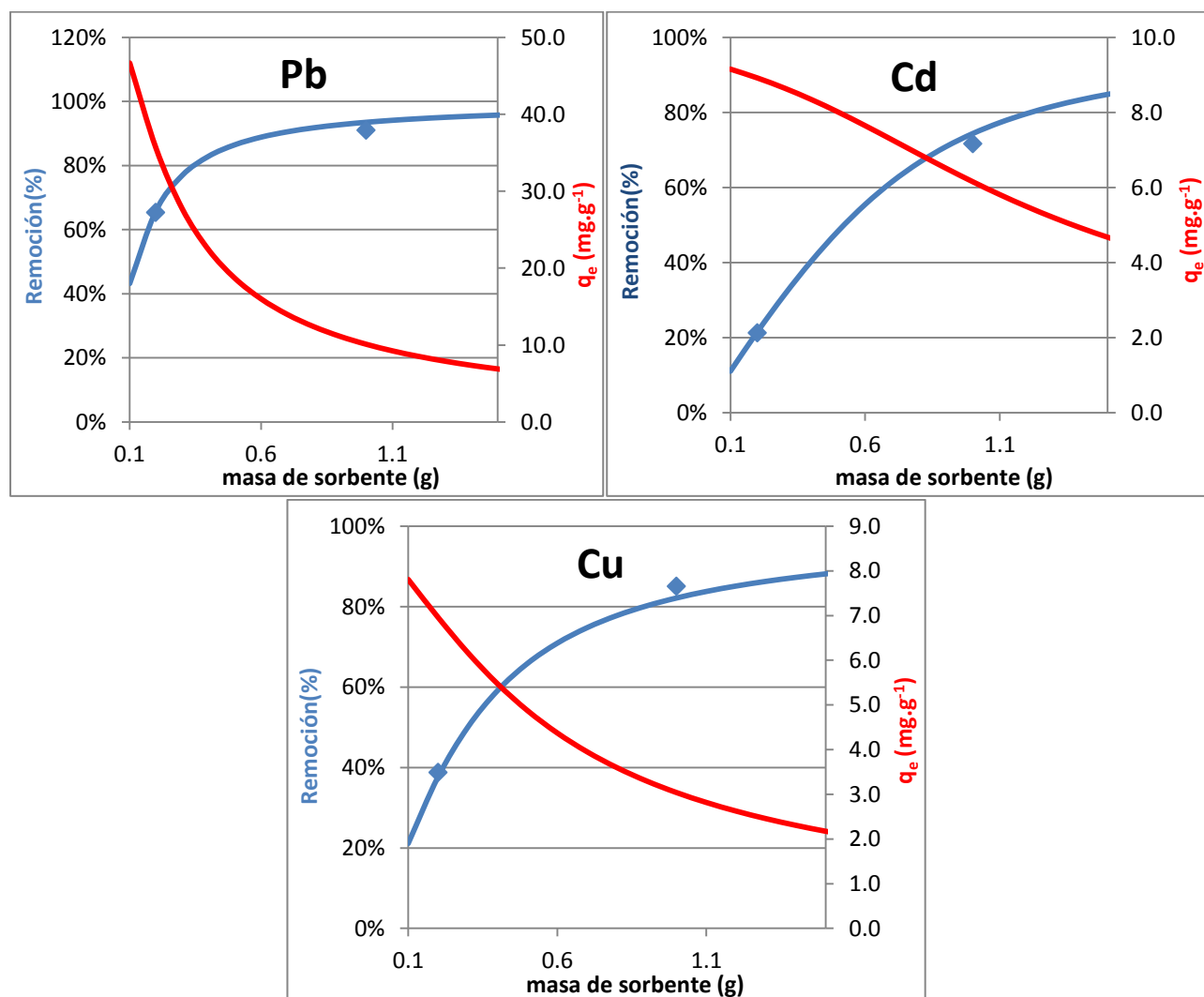


Figura 4-12. Influencia de la cantidad de sorbente utilizada para 100 mL de líquido, concentraciones iniciales Pb^{2+} 108 mg.L⁻¹, Cd^{2+} 79,3 mg.L⁻¹, Cu^{2+} 37,2 mg.L⁻¹.

Adicionalmente, se realizaron experiencias con una relación de fases de 1 g / 100 mL, con el objetivo de comprobar las predicciones realizadas, estos valores se representan con puntos en la misma figura.

De la Figura 4-12 se desprende que el ajuste de los datos obtenidos en las experiencias a diferentes relaciones de fases es excelente. Hecho que sirve de validación a la predicción realizada en base a la Ecuación 4-26, por lo que es razonable utilizar este modelo para la descripción del comportamiento del sistema en diferentes condiciones: masa de sorbato, masa de sorbente y volumen de líquido. En la figura, puede observarse además un mejor ajuste de la relación 0,2 g / 100 mL que la correspondiente a 1 g de sólido, lo que se debe a que las estimaciones de la dependencia se realizaron utilizando la primer relación de fases.

Otra conclusión que puede extraerse del presente análisis es que los distintos metales tienen diferentes comportamientos: si se varia la relación de fases, el plomo por ejemplo, presenta un amesetamiento en su eficiencia de remoción a partir de los 0,6 g / 100 mL, por lo que no resulta ventajoso utilizar relaciones de fases superiores a esta. En el otro extremo, el cadmio presenta un fuerte crecimiento en su eficiencia de remoción a medida que aumenta la relación de fases, teniendo en este caso sentido aumentar la masa de sorbato. El cobre presenta un comportamiento intermedio.

4.3.6. Caracterización

Con el objetivo de caracterizar al biosorbente y obtener información sobre los mecanismos de interacción con los metales pesados, se llevaron a cabo estudios espectroscópicos sobre la biomasa y sobre los productos de interacción con los metales.

4.3.6.1. Espectroscopia infrarrojo (FT-IR)

4.3.6.1.1. Biomasa

En la Figura 4-13, se muestra el espectro vibracional del hongo *polyporus tenuiculus*, obtenido por transmisión en disco de KBr en el rango 4000-400 cm^{-1} y expresado en transmitancia.

El espectro presenta una banda intensa y ancha en la región 3500-2800 cm^{-1} , debida a vibraciones O-H y N-H, presentes en polisacáridos y proteínas. Superpuesta con esta banda se encuentran las señales angostas C-H alifáticas alrededor de 2900 cm^{-1} (2950-2800 cm^{-1}).

En la región 2700-1800 cm^{-1} , no se observan picos importantes, zona donde se observarían las señales $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, P-H y S-H, al no encontrarse picos significativos en esta zona puede descartarse la presencia estos grupos funcionales al menos en un elevado tenor.

En la región 1800-1200 cm^{-1} , se observan bandas a 1650 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , y 1300 cm^{-1} las cuales pueden ser razonablemente atribuidas a las señales Amidas secundarias I, II y III respectivamente.

En la parte menos energética de espectro (1200-400) cm^{-1} se observan bandas intensas a 1050 cm^{-1} , las que serían atribuidas a señales de alcoholes provenientes de los polisacáridos. Se observa superpuesta a estas últimas una señal más débil a 1140 cm^{-1} , la que fue adjudicada a vibraciones del grupo sulfato [65]. Por último se observa una banda a 700 cm^{-1} , la que podría deberse a una banda C-H.

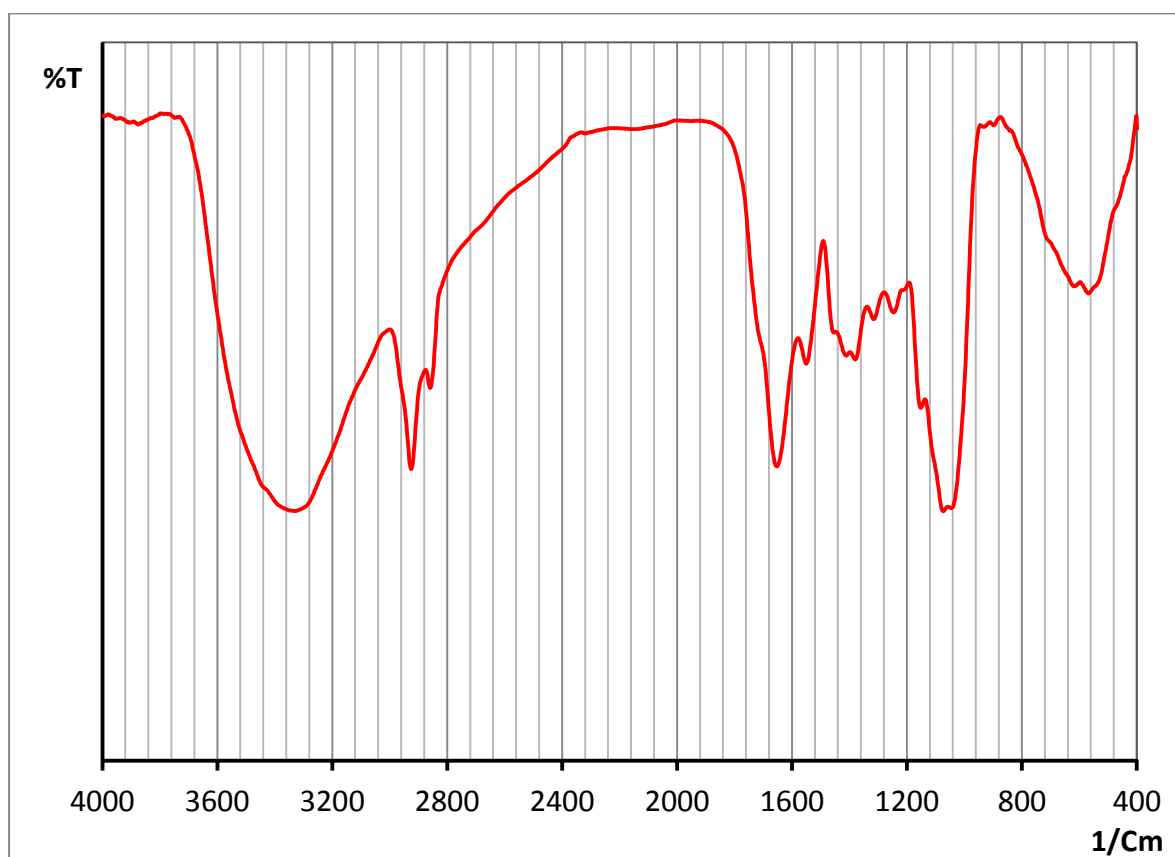


Figura 4-13. Espectro infrarrojo de *polyporus tenuiculus*.

4.3.6.1.2. Productos de interacción con los metales

En la Figura 4-14 se muestran los espectros superpuestos de la biomasa sin tratamiento y de la tratada con los metales estudiados. Para el tratamiento se emplearon 0,2 g de sorbente los cuales fueron puestos en contacto durante 1 h con 100 mL de solución 250 mg.L⁻¹ de cada metal. Los sólidos fueron lavados, separados por centrifugación y secados en estufa de vacío a 60 °C durante 4 h.

Los espectros de muestras tratadas y del biosorbente original son muy similares, las mayores diferencias se encuentran en el rango 1800-900 cm⁻¹, región que se encuentra ampliada en la Figura 4-15. La mayor diferencia se encuentra en 1710-1700 cm⁻¹, en donde las muestras tratadas presentan un pico pero la muestra sin tratar posee apenas un hombro. Otra diferencia apreciable se da a 1550 cm⁻¹, donde existe un pico en la muestra sin tratamiento, que se ve atenuado en las muestras tratadas. En ambas regiones dan señal los ácidos carboxílicos, esto sugiere que dichos grupos funcionales estarían involucrados en la interacción con el metal, ya sea mediante un mecanismo de intercambio iónico o por quelación.

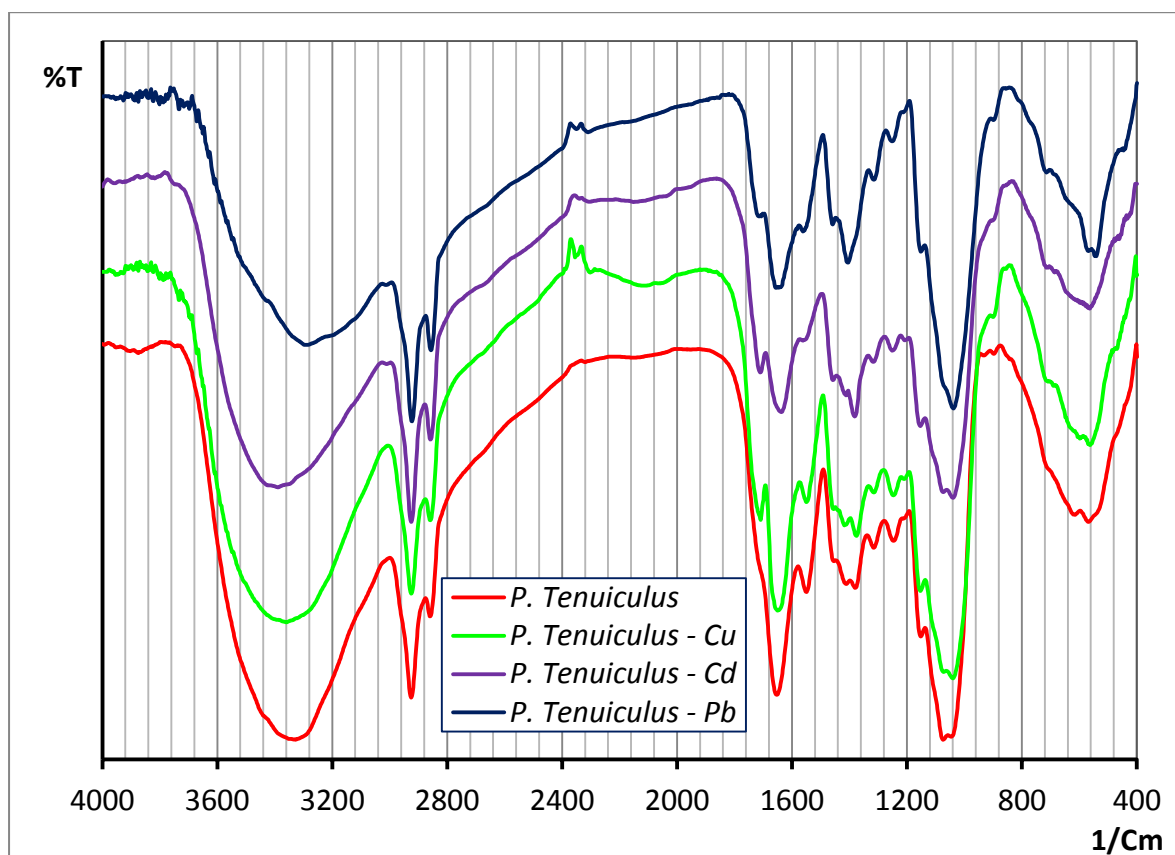


Figura 4-14. Espectros infrarojos de la biomasa y la biomasa tratada con cada uno de los metales utilizados.

Una pequeña diferencia se da en el entorno de $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, en donde se observan 2 picos parcialmente superpuestos, uno a 1065 cm^{-1} y otro a 1030 cm^{-1} . En el caso de la biomasa sin tratar la relación de intensidades $I_{1065}/I_{1030} > 1$, mientras que para las muestras tratadas $I_{1065}/I_{1030} < 1$. Esta diferencia podría estar causada por un cambio conformacional de los polisáridos en los productos de interacción con el metal.

La última diferencia apreciable es la desaparición de la banda de 1370 cm^{-1} en el espectro de la biomasa tratada con plomo, a diferencia de los otros tratamientos e incluso de la muestra original. Esta bandas podrían ser adjudicadas a fenoles ($1430 - 1330\text{ cm}^{-1}$) o grupos sulfato ($1450 - 1350\text{ cm}^{-1}$). Por lo que estos grupos también podrían estar actuando diferenciadamente con el plomo.

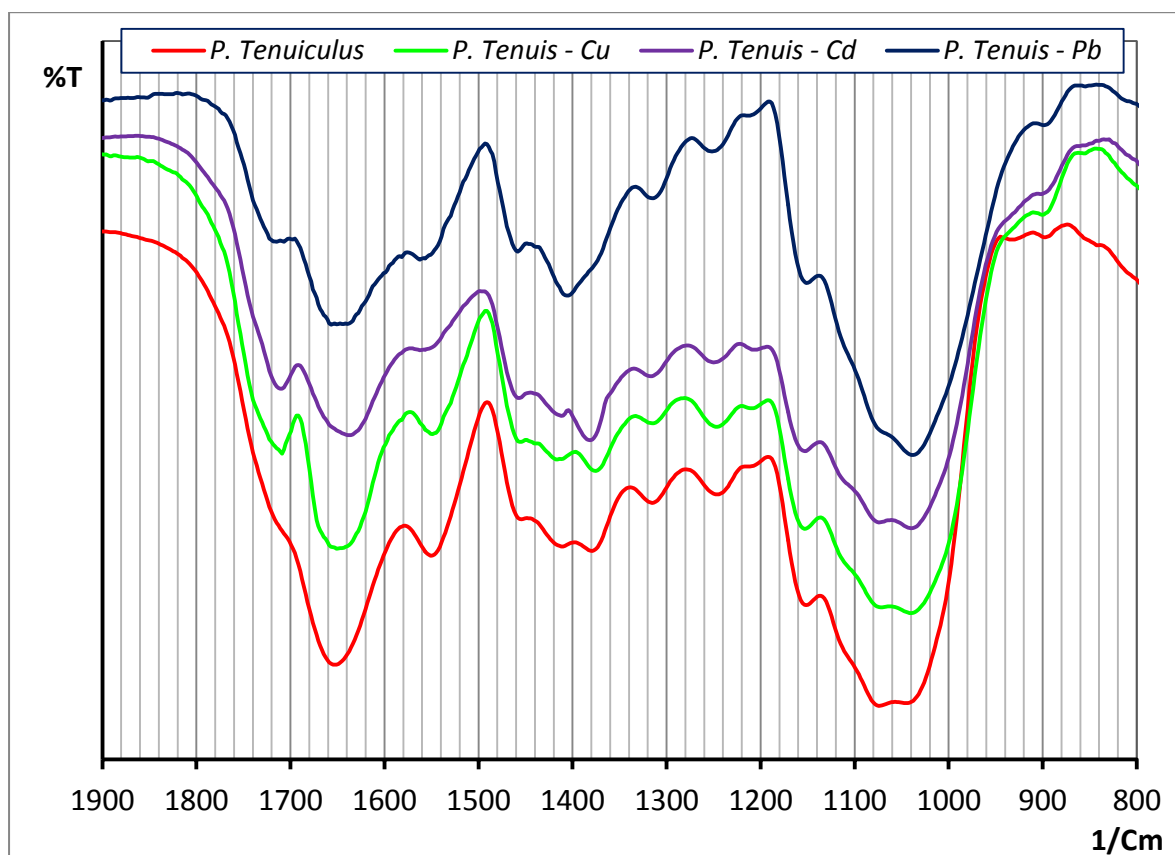


Figura 4-15. Espectros infrarojos de la biomasa y la biomasa tratada con cada uno de los metales utilizados, en el rango 1900-900 cm^{-1} .

4.3.6.2. SEM-EDS

Con el objetivo de seguir caracterizando a la biomasa y a sus productos de interacción con metales pesados, se realizaron estudios por microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de rayos X dispersiva en energía.

Los tratamientos se realizaron con una relación de fases 0,2 g de biosorbente puesto en contacto durante 1 h con 100 mL de solución de cada metal a un nivel de 250 mg.L^{-1} . Una vez finalizadas las experiencias, los sólidos fueron filtrados, lavados y posteriormente secados.

En la Figura 4-16, se muestran las micrografías electrónicas y los espectros EDS de las muestras. Las micrografías no muestran gran diferencia en cuanto su morfología. De las micrografías de los tratamientos con metales, la más distinta con respecto al biosorbente original es el producto de interacción con plomo, tal vez debido a que su mayor afinidad por el biosorbente, provoque cambios superficiales mayores.

En los espectros (EDS) de cada producto de interacción aparecen los picos típicos de cada metal, lo que confirma la sorción. Un hecho interesante se presenta por el marcado pico de potasio que aparece en la biomasa original, pero no en los productos con los metales, lo que sugiere un mecanismo de intercambio iónico.

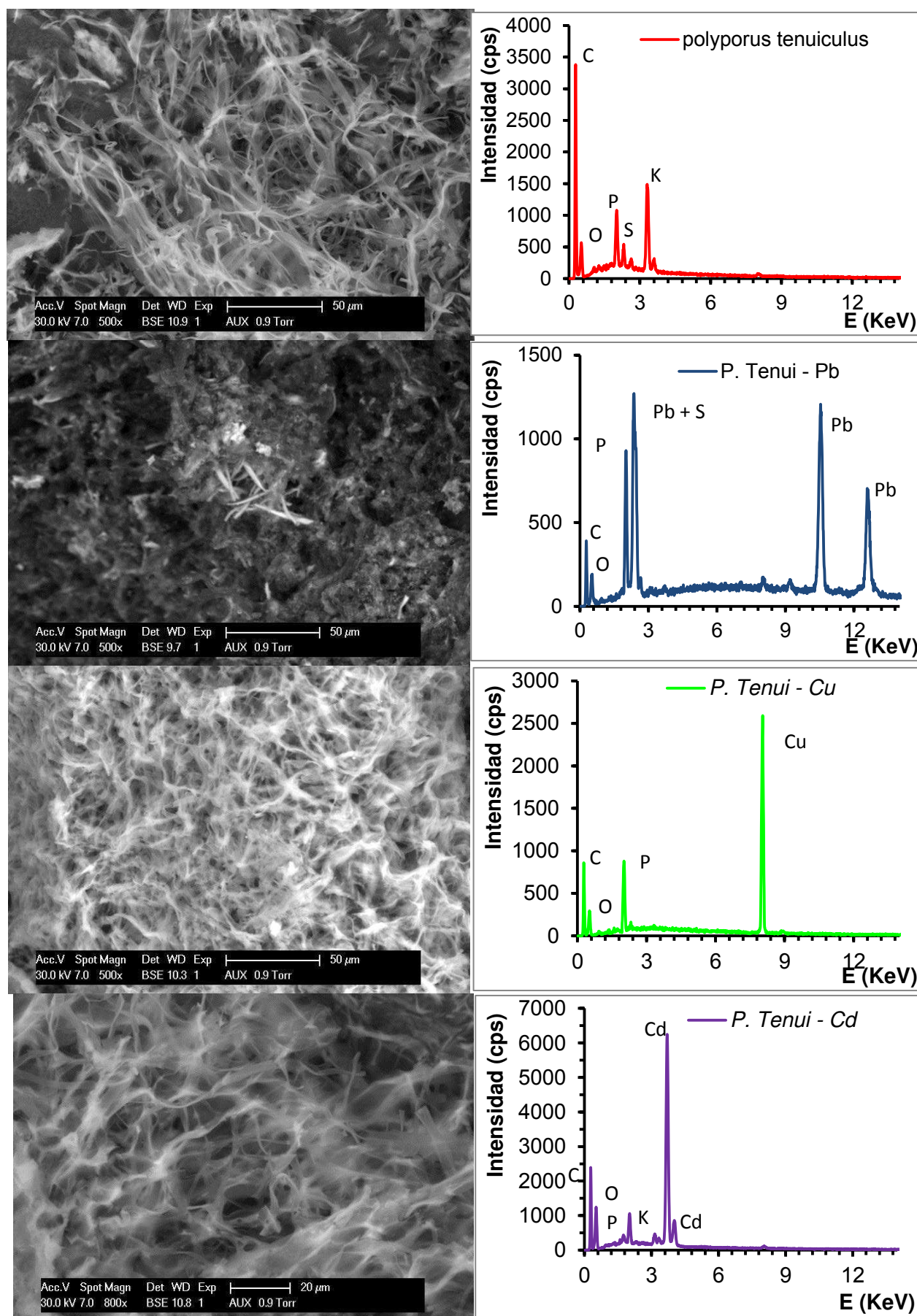


Figura 4-16. Micrografías electrónicas y espectro de emisión de rayos X para la biomasa inicial y con posterior tratamiento.

En la Figura 4-17 se muestran los espectros EDS de las muestras superpuestas observándose los espectros característicos de los metales. Debido a que el análisis EDS es semicuantitativo y la sensibilidad de los elementos livianos ($Z \lesssim 13$) es pobre no puede tomarse conclusiones cuantitativas acerca del tenor de potasio en la muestra y consecuentemente su posible rol en un mecanismo de intercambio iónico.

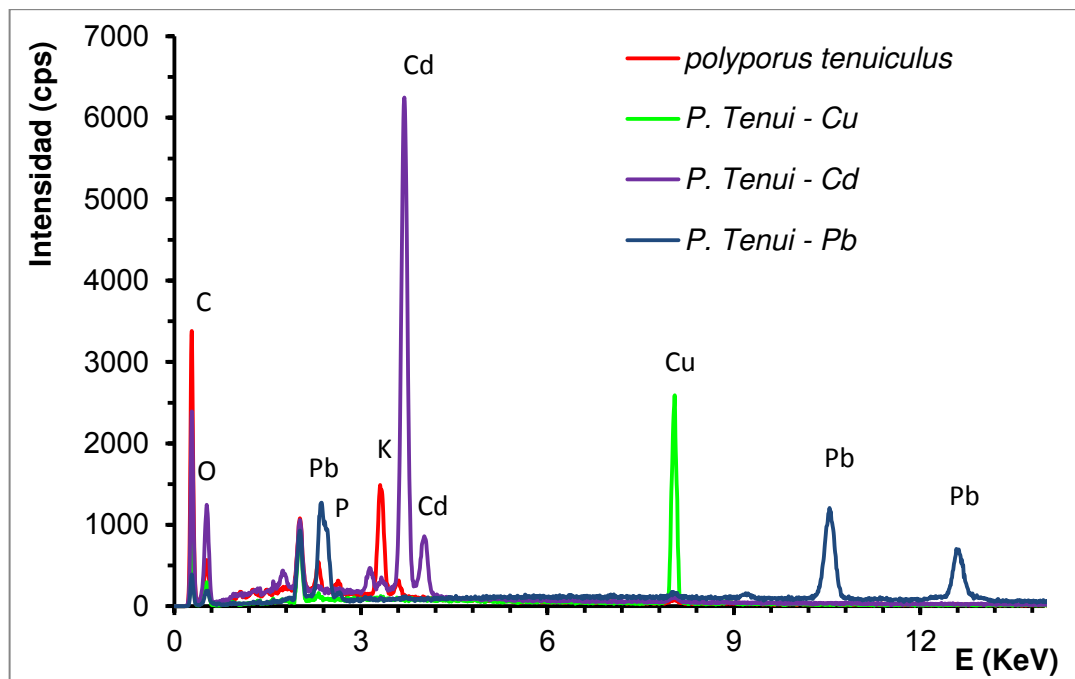


Figura 4-17. Espectros EDS superpuestos.

4.3.6.3. Capacidad de intercambio

Teniendo en cuenta los resultados cualitativos obtenidos por EDS y existiendo en la bibliografía informes de biosorbentes con capacidad de intercambio iónico entre metales alcalinos y alcalinos terreos presentes inicialmente en la biomasa y metales pesados en el medio acuoso [52, 66], se realizó un ensayo complementario. Para ello, se realizó una experiencia en batch utilizando 0,2 g de biosorbente, 100 mL de solución de plomo de concentración inicial $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$, midiendo los equivalentes de sodio, potasio, calcio y magnesio liberados al medio por ICP-OES.

Los resultados se resumen en la Tabla 4-10, mostrando liberaciones significativas de Na^+ y K^+ y cantidades no importantes de Ca^{2+} y Mg^{2+} . La cantidad de plomo sorbida fue de $0,039 \pm 0,002 \text{ mEq.g}^{-1}$ y la suma de elementos cedidos al medio fue de $0,035 \pm 0,011 \text{ mEq.g}^{-1}$. Los intervalos de confianza calculados para las cantidades liberadas y sorbidas se superponen sugiriendo que el principal mecanismo de interacción entre la biomasa y los metales pesados es el intercambio iónico entre sodio y potasio en el biosorbente y los metales pesados en el líquido.

Pb^{2+} sorbido (mEq.g^{-1})	Cantidad de cationes liberados (mEq.g^{-1})					Suma de equivalentes liberados (mEq.g^{-1})
	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	H^+	
$0,039 \pm 0,002$	$0,011 \pm 0,004$	$0,024 \pm 0,010$	$< 0,00025$	$< 0,00008$	$< 0,000005$	$0,035 \pm 0,011$

Tabla 4-10. Valores de mEq.g^{-1} sorbidos y liberados por la biomasa.

Una vez tomada la muestra líquida para el análisis por ICP-OES, la biomasa se separó por centrifugación, se lavó con agua desionizada y fue tratada con 100mL de HCl 0,1M. El líquido fue posteriormente analizado encontrando una recuperación del 99% del plomo sorbido. Este último ensayo demuestra la posibilidad de recuperación del metal y permite suponer la posible reutilización del biosorbente.

4.4. Conclusiones y perspectivas

En el presente capítulo se muestra el potencial uso de sorbente de bajo costo *Polyporus tenuiculus* para la remoción de metales pesados de efluentes acuáticos.

El biosorbente presentado en este trabajo posibilita la obtención de resultados reproducibles en el tiempo debido a su invariable fuente.

En la sorción de los metales, se demostró que el intercambio iónico entre los metales en solución y el sodio y el potasio inicialmente presentes en el hongo son el principal mecanismo de interacción. Adicionalmente podría ocurrir, la coordinación entre los metales y grupos funcionales de la pared celular del hongo, principalmente el carboxilo.

Las principales ventajas en la utilización de sorbente son: a) su reproducibilidad, b) su bajo costo, c) la posibilidad de recuperación de los metales debido a que el principal mecanismo involucrado es el intercambio iónico y d) su alta eficiencia en la remoción de metales a baja concentración.

No obstante sus promisorias características, el efecto que podrían tener otras especies presentes en solución, tales como otros iones, tensioactivos, agentes secuestrantes y otros, no fue suficientemente investigado. De esta manera son necesarios estudios adicionales tendientes a indagar la capacidad de remoción en efluentes reales.

4.5. Materiales y métodos

4.5.1. Mediciones ICP-OES

Para las mediciones se utilizó un espectrómetro secuencial Perkin-Elmer Optima 2000 Dual View. El equipo fue operado de forma de obtener un plasma robusto [67]: El flujo de argón de plasma se reguló en 15 L.min⁻¹, el de nebulizador en 0,5 L.min⁻¹ y el auxiliar en 0,7 L.min⁻¹. El generador de radio frecuencia fue operado a 1400W. La muestra fue nebulizada a un flujo de 1,2 mL.min⁻¹.

Se realizaron 3 replicados de cada lectura.

Las longitudes de onda utilizadas son:

Elemento	Longitud de onda
Cd	228,802 nm
Cu	327,393 nm
Pb	220,353 nm

Elemento	Longitud de onda
Na	589,592 nm
K	766,490 nm
Ca	317,933 nm
Mg	285,213 nm

Tabla 4-11. Longitudes de onda utilizadas en ICP-OES.

La integración de los picos se llevó a cabo mediante el algoritmo MSF [68].

La calibración analítica se efectuó por el método de estándar externo utilizando estándares certificados. Se verificó la ausencia de interferencias de matriz por agregado patrón.

Los LOD calculados en base a la relación señal ruido son:

Elemento	LOD ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cd	2
Cu	5
Pb	10
Na	3
K	8
Ca	10
Mg	2

Tabla 4-12. Límites de detección instrumental, ICP-OES.

4.5.2. Cálculo de los capacidades y los porcentajes de remoción

Los % remoción se calcularon según:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

Las capacidades se calcularon utilizando la Ecuación 4-12.

4.5.3. Ajuste no lineal de ecuaciones

Como se describió previamente, la obtención de los parámetros de los modelos, mediante ajustes lineales efectuados sobre transformaciones de los modelos teóricos resulta inconveniente. Mejores aproximaciones se obtienen utilizando ajustes no lineales directamente aplicados sobre las ecuaciones originales.

En el presente trabajo los parámetros fueron obtenidos mediante ajustes no lineales implementados en MatLab (R2010b) [69]. Los algoritmos fueron construidos especialmente para este propósito y utilizan la rutina lsqcurvefit propietaria de MatLab como etapa central.

El procedimiento consiste en hallar los parámetros que minimizan la Ecuación 4-27.

$$\min_X \|F(X, \text{datos}X) - \text{datos}Y\|_2^2 = \min_X \sum_i (F(X, \text{datos}X) - \text{datos}Y)^2$$

Ecuación 4-27. Ecuación utilizada para la obtención de los parámetros X del ajuste no lineal. F es la función de ajuste propuesta, $\text{datos}X$ y $\text{datos}Y$ son los valores experimentales.

La bondad de ajuste se computó evaluando el coeficiente de determinación (r^2) y el error cuadrático medio en la predicción ($RMSEC$), definidos en la siguiente ecuación.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

Ecuación 4-28. Cálculo del coeficiente de determinación y el error cuadrático medio. Donde y_i es el valor correspondiente al eje y , $\hat{y}_i$ es el valor producido por el modelo, $\bar{y}_i$ es el promedio de los valores experimentales y n es el número de niveles de calibración.

4.5.4. Modelado de isothermas múlti-sorbato

Como se mencionó en el ítem 4.3.4, Ecuación 4-22, las isothermas multisorbato son funciones vectoriales, en el caso del presente trabajo son funciones $f: \mathbb{R}_{\geq 0}^3 \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}^3$.

En este caso podría pensarse en una descomposición de f en funciones $f_k: \mathbb{R}_{\geq 0}^3 \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$ de forma de ajustar cada función f_k en forma univariada. Sin embargo esta descomposición no toma en cuenta las correlaciones existentes entre las distintas variables y las funciones deben ser analizadas conjuntamente.

El ajuste no lineal de estas se realizó con algoritmos construidos en MatLab, recurriendo a la rutina lsqcurvefit.

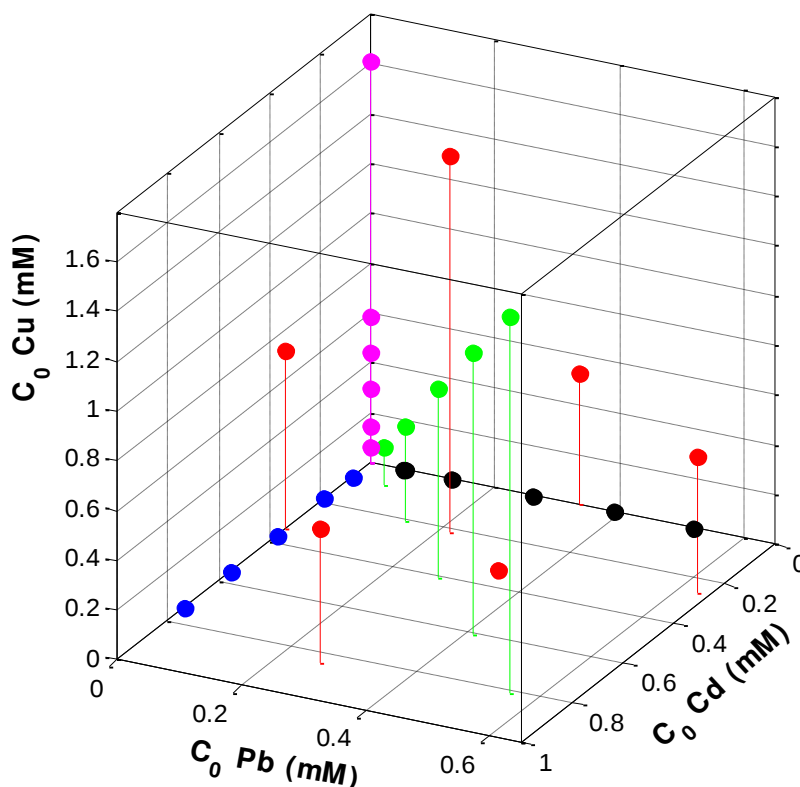


Figura 4-18. Diseño experimental utilizado en las isothermas multisorbato. Compuesto por 5 bloques: en azul muestras conteniendo unicamente Cd, en negro muestras conteniendo unicamente Pb, en rosa muestras conteniendo unicamente Cu, en verde concentraciones correlacionadas y en rojo concentraciones decorrelacionadas.

Para el diseño experimental se utilizaron 5 bloques de datos, los correspondientes a cada una de las isothermas monosorbato, un bloque con las concentraciones correlacionadas de todos los metales y un último bloque con concentraciones decorrelacionadas de los metales, el diseño experimental de muestra en la Figura 4-18. El diseño completo se muestra en la Tabla 4-23.

4.5.5. Métodos numéricos para el cálculo de la capacidad de sorción en función de la concentración inicial de los metales

Para la construcción las superficies de nivel y el cálculo cuantitativo de las cantidades sorbidas en función de las concentraciones iniciales se utilizó una rutina programada en MatLab.

4.5.6. Resultados obtenidos en las experiencias

En esta sección se presentan los resultados crudos obtenidos en las experiencias de caracterización de la interacción del biosorbente con los metales pesados.

Las soluciones de los metales fueron preparadas disolviendo las siguientes sales: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt) y CdCl_2 (Fluka) en agua milliQ (Millipore). Las concentraciones fueron cuantificadas contra curvas de calibración construidas a partir de estándar certificado (Perkin Elmer P/N N9301721).

4.5.6.1. Influencia del pH

Se colocaron 200 mg de biosorbente en un Erlenmeyer, se adicionaron 100 mL de SC de cada metal en forma individual de concentración 10 mg.L^{-1} , se ajustó el pH utilizando soluciones de HNO_3 y NaOH . Se agito en agitador magnético durante 1 hora, controlando y/o ajustando el pH cada 15 min.

4.5.6.1.1. Cobre

Concentración inicial $10,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

pH final	Ce (mg/L)	Remoción (%)	Qe (mg/g)
1	10,1	1,0%	0,05
2,5	9,34	8,4%	0,43
3,5	8,70	14,7%	0,75
5	6,91	32,3%	1,6473
6	5,93	41,9%	2,135
7	4,60	54,9%	2,8

Tabla 4-13. Influencia del pH para la sorción de cobre.

4.5.6.1.2. Cadmio

Concentración inicial 10 mg.L^{-1} .

pH final	Ce (mg/L)	Remoción (%)	qe (mg/g)
1	9,46	4%	0,212
3	8,85	12%	0,629

5	4,21	58%	2,895
6	2,97	71%	3,568
8	1,77	82%	4,061

Tabla 4-14. Influencia del pH para la sorción de cadmio.

4.5.6.1.3. *Plomo*

Concentración inicial 10 mg.L⁻¹.

pH final	Ce (mg/L)	Remoción (%)	Qe (mg/g)
1	9,89	1,1%	0,055
5	2,65	73,5%	3,675
6,5	0,8	92,0%	4,600
3,2	8,38	16,2%	0,810

Tabla 4-15. Influencia del pH para la sorción de plomo.

4.5.6.2. *Relación de fases*

Los valores obtenidos en el estudio sobre la relación de fases son los siguientes.

	1g / 100mL				0,2g / 100mL			
	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	% recup.	qe (mg/g)	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	% recup.	qe (mg/g)
Pb	108	22	79,6%	8,6	108	37,4	65%	35,3
Cd	79,3	22,5	71,6%	5,68	82,7	65,1	21%	8,8
Cu	37,2	19,9	46,5%	1,73	37,4	22,9	39%	7,25

Tabla 4-16. Estudios realizados para el estudio de la influencia de la relación de fases. Los datos de 0,2 y 100 mL fueron sacados de los estudios de sobre las isotermas de sorción.

4.5.6.3. *Cinética*

Se colocaron 200 mg de biosorbente en un Erlenmeyer, se adicionaron 100 mL de SC de cada metal en forma individual de concentración 10 mg.L⁻¹, se comenzó la agitación. Utilizando una jeringa se retiraron muestras a intervalos de tiempo medidos, filtrándolas inmediatamente a través de filtro de jeringa de Nylon de 0,45 µm.

4.5.6.3.1. *Cobre*

Concentración inicial 10,13 mg.L⁻¹.

Tiempo (min)	Ct (mg/L)	Remocion (%)	qt (mg/g)
1,50	9,15	10%	0,49
1,83	9,05	11%	0,54
3,00	7,97	21%	1,08

Tiempo (min)	Ct (mg/L)	Remocion (%)	qt (mg/g)
8,00	7,34	28%	1,40
15,00	6,97	31%	1,58
30,00	6,69	34%	1,72
60,00	6,66	34%	1,73

Tabla 4-17. Cinética de sorción de cobre.

4.5.6.3.2. *Cadmio*

Concentración inicial 9,05 mg.L⁻¹.

Tiempo (min)	Ct (mg/L)	Remocion (%)	qt (mg/g)
1,50	7,27	20%	0,89
3,00	5,93	34%	1,56
5,00	5,12	43%	1,97
10,00	3,98	56%	2,54
15,00	3,41	62%	2,82
20,00	3,26	64%	2,90
60,00	2,43	73%	3,31
40,00	2,63	71%	3,21

Tabla 4-18. Cinética de sorción de cadmio.

4.5.6.3.3. *Plomo*

Concentración inicial 10 mg.L⁻¹.

Tiempo (min)	Ct (mg/L)	Remocion (%)	qt (mg/g)
3,00	6,66	33%	1,67
10,00	4,54	55%	2,73
25,00	3,42	66%	3,29
60,00	2,70	73%	3,65

Tabla 4-19. Cinética de sorción de plomo.

4.5.6.4. *Experiencias monosorbato*

Se colocaron 200 mg de biosorbente en un Erlenmeyer, se adicionaron 100 mL de SC de cada metal en forma individual de concentración variable, la cual fue determinada en caso. Se agito durante 1 hora. Una vez finalizado el experimento, utilizando una jeringa se retiró la muestra y fue filtrada inmediatamente a través de filtro de jeringa de Nylon de 0,45 µm.

4.5.6.4.1. *Cobre*

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
256	230	13,13
103	81	10,75
37	22,9	7,25
28	15,9	6,08
19	10,6	4,05
9	5,23	2,06
4	1,96	0,89

Tabla 4-20. Experiencias mono-sorbato para cobre.

4.5.6.4.2. *Cadmio*

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
242	221	10,54
146	126	10,20
83	64,9	8,90
62	46	8,01
41	28	6,68
21	11,6	4,54
8	3,64	2,32

Tabla 4-21. Experiencias mono-sorbato para cadmio.

4.5.6.4.3. *Plomo*

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
358	217	70,45
284	154	64,88
11	3,23	4,06
108	37,4	35,30
81	24,3	28,35
54	14,5	19,75
27	7,65	9,68
11	3,42	3,69

Tabla 4-22. Experiencias mono-sorbato para plomo.

4.5.6.5. *Experiencias mutisorbato*

Se siguió el mismo procedimiento que en las experiencias monosorbato. Partiendo de soluciones de mezclas de los 3 metales. Los datos se presentan a continuación.

C0 (mMol/L)			Ce (mMol/L)			Qe (mMol/g)		
Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
0,736	0,000	0,000	0,577	0,000	0,000	0,0792	0,0000	0,0000
0,552	0,000	0,000	0,409	0,000	0,000	0,0713	0,0000	0,0000
0,368	0,000	0,000	0,249	0,000	0,000	0,0594	0,0000	0,0000
0,184	0,000	0,000	0,103	0,000	0,000	0,0404	0,0000	0,0000
0,074	0,000	0,000	0,032	0,000	0,000	0,0206	0,0000	0,0000
0,000	0,055	0,000	0,000	0,016	0,000	0,0000	0,0196	0,0000
0,000	0,521	0,000	0,000	0,181	0,000	0,0000	0,1704	0,0000
0,000	0,391	0,000	0,000	0,117	0,000	0,0000	0,1368	0,0000
0,000	0,261	0,000	0,000	0,070	0,000	0,0000	0,0953	0,0000
0,000	0,130	0,000	0,000	0,037	0,000	0,0000	0,0467	0,0000
0,000	0,052	0,000	0,000	0,017	0,000	0,0000	0,0178	0,0000
0,000	0,000	1,613	0,000	0,000	1,275	0,0000	0,0000	0,1692
0,000	0,000	0,589	0,000	0,000	0,360	0,0000	0,0000	0,1141
0,000	0,000	0,441	0,000	0,000	0,250	0,0000	0,0000	0,0956
0,000	0,000	0,294	0,000	0,000	0,167	0,0000	0,0000	0,0637
0,000	0,000	0,147	0,000	0,000	0,082	0,0000	0,0000	0,0324
0,000	0,000	0,059	0,000	0,000	0,031	0,0000	0,0000	0,0140
0,081	0,055	0,151	0,061	0,015	0,096	0,0099	0,0201	0,0275
0,203	0,138	0,378	0,173	0,038	0,250	0,0150	0,0498	0,0638
0,407	0,275	0,756	0,372	0,109	0,576	0,0175	0,0830	0,0899
0,610	0,413	1,134	0,573	0,223	0,935	0,0186	0,0948	0,0994
0,814	0,555	1,512	0,777	0,357	1,309	0,0185	0,0989	0,1011
0,331	0,339	0,000	0,274	0,116	0,000	0,0286	0,1116	0,0000
0,335	0,000	0,715	0,276	0,000	0,486	0,0291	0,0000	0,1142
0,000	0,335	0,529	0,000	0,139	0,390	0,0000	0,0980	0,0692
0,253	0,630	0,546	0,231	0,342	0,454	0,0108	0,1443	0,0461
0,848	0,265	0,539	0,752	0,119	0,416	0,0481	0,0728	0,0615

C0 (mMol/L)			Ce (mMol/L)			Qe (mMol/g)		
Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu
0,215	0,216	1,511	0,196	0,109	1,240	0,0095	0,0538	0,1354

Tabla 4-23. Diseño experimental y valores obtenidos para las isothermas multisorbato.

4.5.6.6. **Intercambio iónico**

200 mg del biosorbente se agitaron en un Erlenmeyer con 100 mL de SC de Pb. El pH inicial fue de 7,2 y el pH al final de las experiencias fue de 6,2.

	mg/L						Peq (g/Eq)	mEq/g intercambiados		mEq/g cedidos	
	SC ini		SC fin		Bco de sorción						
	valor	sd	valor	sd	valor	sd		valor	sd	valor	sd
Pb	12,500	0,375	4,340	0,130	0,000	0,000	103,6	-0,0394	0,0019	-0,039	0,002
Na	1,480	0,044	3,000	0,045	1,020	0,015	22,9	0,0109	0,0014		
K	0,000	0,000	2,100	0,032	0,200	0,003	39,1	0,0243	0,0004	mEq/g	
Ca	0,000	0,000	0,120	0,004	0,125	0,004	20,04	-0,0001	0,0001	capturados	
Mg	0,000	0,000	0,005	0,000	0,004	0,000	12,15	0,0000	0,0000	valor	sd
H	1E-07	2E-09	0,000001	2E-08			1	0,0001	0,0000	0,035	0,002

Tabla 4-24. Datos experimentales obtenidos para los ensayos de intercambio iónico.

4.5.7. **Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)**

Los espectros FT-IR fueron obtenidos por transmisión utilizando discos de KBr. La preparación de pastillas se realizó mezclando 125 mg de KBr (Anedra) seco y 2 mg de biomasa en mortero de agata. La mezcla fue prensada utilizando una prensa para IR (Spectra-Tech).

Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Shimadzu IRAffinity-1, en el rango 400-4000 cm^{-1} , utilizando 25 Scans, una apodización de Happ-Ganzel y una resolución de 4 cm^{-1} .

4.5.8. **Microscopia electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (SEM-EDS)**

Los análisis fueron realizados en un microscopio electrónico Philips XL30 ESEM, las muestras fueron analizadas sin metalizar. Las asignaciones de las líneas de emisión de los elementos se realizó según la siguiente tabla.

Elemento	Línea	E / KeV
C	Ka	0.277
O	Ka	0.525
P	Ka	2.01
K	Ka	3.31

Elemento	Línea	E / KeV
	Kb	3.59
Cd	Lg1	3.72
	Lg3	3.95
Cu	Ka	8.04
Pb	La	10.55
	Lb1	12.61
	Ma	2.34
	Mb	2.44

Tabla 4-25. Asignación de energías para las líneas del espectro EDS.

4.6. Referencias

- [1] I. Michalak, K. Chojnacka, and A. Witek-Krowiak. "State of the Art for the Biosorption Process—a Review". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2013**, vol. 170, pp. 1389-1416.
- [2] B. Volesky. "Biosorption and me". *Water Research*, **2007**, vol. 41, pp. 4017-4029.
- [3] B. Volesky and Z. R. Holan. "Biosorption of heavy metals". *Biotechnology Progress*, **1995**, vol. 11, pp. 235-250.
- [4] B. Volesky and G. Naja. "Biosorption: application strategies". presented at the 16th International Biotechnology Symposium, Cape Town, South Africa, **2005**.
- [5] G. Naja and B. Volesky. "Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2006**, vol. 281, pp. 194-201.
- [6] G. M. Gadd. "Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2009**, vol. 84, pp. 13-28.
- [7] M. Fomina and G. M. Gadd. "Biosorption: current perspectives on concept, definition and application". *Bioresource Technology*, **2014**, vol. 160, pp. 3-14.
- [8] M. J. Borda and D. L. Sparks. *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*: Wiley, **2008**.
- [9] G. M. Gadd, Y. J. Rhee, K. Stephenson, and Z. Wei. "Geomycology: metals, actinides and biominerals". *Environmental Microbiology Reports*, **2012**, vol. 4, pp. 270-296.
- [10] A. Demirbas. "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review". *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, vol. 157, pp. 220-229.
- [11] D. Sud, G. Mahajan, and M. P. Kaur. "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review". *Bioresource Technology*, **2008**, vol. 99, pp. 6017-6027.
- [12] S. M. Shaheen, F. I. Eissa, K. M. Ghanem, H. M. Gamal El-Din, and F. S. Al Anany. "Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts". *Journal of Environmental Management*, **2013**, vol. 128, pp. 514-521.
- [13] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian. "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals". *Water Research*, **1999**, vol. 33, pp. 2469-2479.

- [14] S. Babel and T. A. Kurniawan. "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review". *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, vol. 97, pp. 219-243.
- [15] A. Abdolali, W. S. Guo, H. H. Ngo, S. S. Chen, N. C. Nguyen, and K. L. Tung. "Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review". *Bioresource Technology*, **2014**, vol. 160, pp. 57-66.
- [16] J. Wang and C. Chen. "Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides". *Bioresource Technology*, **2014**, vol. 160, pp. 129-141.
- [17] J. Wang and C. Chen. "Biosorbents for heavy metals removal and their future". *Biotechnology Advances*, **2009**, vol. 27, pp. 195-226.
- [18] K. Vijayaraghavan and Y.-S. Yun. "Bacterial biosorbents and biosorption". *Biotechnology Advances*, **2008**, vol. 26, pp. 266-291.
- [19] T. A. Davis, B. Volesky, and A. Mucci. "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae". *Water Research*, **2003**, vol. 37, pp. 4311-4330.
- [20] A. Kapoor and T. Viraraghavan. "Fungal biosorption — an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review". *Bioresource Technology*, **1995**, vol. 53, pp. 195-206.
- [21] A. Kapoor and T. Viraraghavan. "Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode". *Water Research*, **1998**, vol. 32, pp. 1968-1977.
- [22] M. Spinti, H. Zhuang, and E. M. Trujillo. "Evaluation of immobilized biomass beads for removing heavy metals from wastewaters". *Water Environment Research*, **1995**, vol. 67, pp. 943-952.
- [23] R. Dhankhar and A. Hooda. "Fungal biosorption — an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions". *Environmental Technology*, **2011**, vol. 32, pp. 467-491.
- [24] G. M. Gadd. "Metals and microorganisms: A problem of definition". *FEMS Microbiology Letters*, **1992**, vol. 100, pp. 197-203.
- [25] M. N. Hughes and R. K. Poole. "Metal speciation and microbial growth—the hard (and soft) facts". *Journal of General Microbiology*, **1991**, vol. 137, pp. 725-734.
- [26] D. Park, Y.-S. Yun, and J. Park. "The past, present, and future trends of biosorption". *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **2010**, vol. 15, pp. 86-102.
- [27] J. Wang and C. Chen. "Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review". *Biotechnology Advances*, **2006**, vol. 24, pp. 427-451.
- [28] B. Volesky and S. Schiewer. "Biosorption, Metals". in *Encyclopedia of Bioprocess Technology*, ed: John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [29] M. Horsfall Jr and A. A. Abia. "Sorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (*Manihot sculenta* Cranz)". *Water Research*, **2003**, vol. 37, pp. 4913-4923.
- [30] Y. Liu and Y.-J. Liu. "Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics". *Separation and Purification Technology*, **2008**, vol. 61, pp. 229-242.
- [31] W. Rudzinski and W. Plazinski. "Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport". *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, vol. 110, pp. 16514-16525.
- [32] S. Lagergren. "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe.". *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39.
- [33] G. E. Boyd, A. W. Adamson, and L. S. Myers. "The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics¹". *Journal of the American Chemical Society*, **1947**, vol. 69, pp. 2836-2848.

- [34] Y. Liu, S.-F. Yang, H. Xu, K.-H. Woon, Y.-M. Lin, and J.-H. Tay. "Biosorption kinetics of cadmium(II) on aerobic granular sludge". *Process Biochemistry*, **2003**, vol. 38, pp. 997-1001.
- [35] G. Blanchard, M. Maunaye, and G. Martin. "Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites". *Water Research*, **1984**, vol. 18, pp. 1501-1507.
- [36] S. Azizian. "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis". *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, vol. 276, pp. 47-52.
- [37] I. Langmuir. "THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM". *Journal of the American Chemical Society*, **1918**, vol. 40, pp. 1361-1403.
- [38] W. Plazinski. "Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics". *Advances in Colloid and Interface Science*, **2013**, vol. 197-198, pp. 58-67.
- [39] H. Freundlich. "Ueber Die Adsorption in Loesungen.". *Z. Physik. Chem.*, **1907**, vol. 57, pp. 385-470.
- [40] X.-s. Wang and Y. Qin. "Equilibrium sorption isotherms for of Cu^{2+} on rice bran". *Process Biochemistry*, **2005**, vol. 40, pp. 677-680.
- [41] R. Sips. "On the Structure of a Catalyst Surface". *The Journal of Chemical Physics*, **1948**, vol. 16, pp. 490-495.
- [42] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, and M. Karatas. "Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics". *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, vol. 141, pp. 77-85.
- [43] M. S. Rodrigues, L. S. Ferreira, J. C. M. d. Carvalho, A. Lodi, E. Finocchio, and A. Converti. "Metal biosorption onto dry biomass of *Arthrospira* (Spirulina) platensis and *Chlorella vulgaris*: Multi-metal systems". *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, vol. 217-218, pp. 246-255.
- [44] K. Chojnacka. "Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications". *Environment International*, **2010**, vol. 36, pp. 299-307.
- [45] C. Sheindorf, M. Rebhun, and M. Sheintuch. "A Freundlich-type multicomponent isotherm". *Journal of Colloid and Interface Science*, **1981**, vol. 79, pp. 136-142.
- [46] F. Pagnanelli, M. Trifoni, F. Beolchini, A. Esposito, L. Toro, and F. Vegliò. "Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems". *Process Biochemistry*, **2001**, vol. 37, pp. 115-124.
- [47] D. Mohan and S. Chander. "Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, vol. 177, pp. 183-196.
- [48] M. T. Madigan, J. M. Martinko, and J. Parker. *Brock biology of microorganisms*: Pearson Prentice Hall, **2000**.
- [49] K. P. Talaro and A. Talaro. *Foundations in microbiology*: McGraw-Hill, **2002**.
- [50] R. H. Crist, K. Oberholser, N. Shank, and N. Ming. "Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls". *Environmental Science & Technology*, **1981**, vol. 15, pp. 1212-1217.
- [51] A. Omarini, B. Lechner, and E. Albertó. "Polyporus tenuiculus: a new naturally occurring mushroom that can be industrially cultivated on agricultural waste". *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, **2009**, vol. 36, pp. 635-642.
- [52] A. Saeed, M. Iqbal, and W. H. Höll. "Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd^{2+} removal from aqueous solution by mungbean husk". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, vol. 168, pp. 1467-1475.
- [53] P. X. Sheng, Y.-P. Ting, J. P. Chen, and L. Hong. "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms". *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, vol. 275, pp. 131-141.

- [54] D. R. Crist, R. H. Crist, and J. R. Martin. "A new process for toxic metal uptake by a kraft lignin". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2003**, vol. 78, pp. 199-202.
- [55] X. Guo, S. Zhang, and X.-q. Shan. "Adsorption of metal ions on lignin". *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, vol. 151, pp. 134-142.
- [56] M. Kačuráková, P. Capek, V. Sasinková, N. Wellner, and A. Ebringerová. "FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses". *Carbohydrate Polymers*, **2000**, vol. 43, pp. 195-203.
- [57] J. Riu and F. X. Rius. "Assessing the Accuracy of Analytical Methods Using Linear Regression with Errors in Both Axes". *Analytical Chemistry*, **1996**, vol. 68, pp. 1851-1857.
- [58] N. R. Draper and H. Smith. *Applied Regression Analysis*, 3rd ed.: Wiley-Interscience, **1998**.
- [59] K. V. Kumar. "Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods". *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, vol. 142, pp. 564-567.
- [60] K. V. Kumar and S. Sivanesan. "Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis". *Process Biochemistry*, **2006**, vol. 41, pp. 1198-1202.
- [61] X. Li, Q. Xu, G. Han, W. Zhu, Z. Chen, X. He, and X. Tian. "Equilibrium and kinetic studies of copper(II) removal by three species of dead fungal biomasses". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, vol. 165, pp. 469-474.
- [62] Y. S. Ho and G. McKay. "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry*, **1999**, vol. 34, pp. 451-465.
- [63] W.-B. Lu, W.-C. Kao, J.-J. Shi, and J.-S. Chang. "Exploring multi-metal biosorption by indigenous metal-hyperresistant *Enterobacter* sp. J1 using experimental design methodologies". *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, vol. 153, pp. 372-381.
- [64] Y. Liu, Q. Cao, F. Luo, and J. Chen. "Biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, vol. 163, pp. 931-938.
- [65] Y. N. Mata, M. L. Blázquez, A. Ballester, F. González, and J. A. Muñoz. "Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*". *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, vol. 158, pp. 316-323.
- [66] M. Martínez, N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, and J. Poch. "Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste". *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, vol. 133, pp. 203-211.
- [67] J. Dennaud, A. Howes, E. Poussel, and J.-M. Mermet. "Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2001**, vol. 56, pp. 101-112.
- [68] J. Nölte. "Minimizing spectral interferences with an array ICP emission spectrometer using different strategies for signal evaluation". *Atomic Spectroscopy*, **1999**, vol. 20, pp. 103-107.
- [69] MathWorks. "MatLab". ed, **2010**.

Diego Grassi

Capítulo 5

Consideraciones Finales

5. Consideraciones finales

En el este trabajo se presenta la utilización de tres matrices orgánicas de naturaleza muy distinta entre sí, para el tratamiento de aguas residuales conteniendo metales pesados.

En el capítulo 2 se presentan tensioactivos derivados de alquil glucósidos, diseñados especialmente para esta tesis doctoral, que fueron sintetizados en el Laboratoire des Glucides de la Université de Picardie Jules Verne, dirigido por el Dr. José Kovensky, en el marco de un proyecto conjunto con la Universidad de Buenos Aires. La obtención de estos compuestos es llevada a cabo mediante una síntesis en tres etapas. En una primera etapa se introduce una cadena carbonada en carbono anomérico mediante una reacción de *O*-glicosidación entre glucosa y un alcohol primario de cadena larga, la reacción produce una mezcla de ambos anómeros, los que separados por cromatografía flash. Los compuestos así sintetizados poseen propiedad tensioactiva siendo la parte sacárida la cabeza polar y la cadena carbonada la cola hidrofóbica. En la segunda etapa se produce la conversión del grupo alcohol en C6 de la unidad de glucosa a ácido carboxílico. Finalmente en la última etapa se produce el acoplamiento de diferentes grupos funcionales en el carboxilo del ácido glucurónico.

La síntesis de los surfactantes estuvo de esta manera, dirigida a la obtención de compuestos capaces de interaccionar con los metales en solución a través de sus cabezas polares. Con este objetivo, se intentó introducir diferentes grupos funcionales quelantes en esta región de la molécula.

La familia de compuestos sintetizados y utilizados en este trabajo son alquil glucósidos funcionalizados en posición 6 del sacárido con: ácidos carboxílicos (**10a/10b** y **15a/15b**), glicina (**26a/29b**), aspártico (**33a/33b**), glutámico (**36a/36b**) y sus correspondientes ácidos hidroxámicos: **21a/21b** y **26a/26b**; **30a/30b**; **35a/35b** y **36a/36b** respectivamente, lisina **39a** y un tensioactivo gemini obtenido como sub producto en la síntesis de este último.

La síntesis de toda la familia de compuestos se realizó exitosamente, con síntesis relativamente sencillas que conducen a productos con buenos rendimientos.

Para dichos tensioactivos el método de tratamiento de las aguas residuales elegido, fue el de la flotación iónica, ya que demostró ser un procedimiento sencillo que condujo a resultados aceptables y comparables en sí. En este procedimiento el tensioactivo es agregado al agua a tratar y seguidamente se provoca la formación de espuma. Las *pseudo*-fases espuma y líquido son separadas mediante un separador por rebalse. El objetivo es enriquecer el metal en la espuma, lo que fue evaluado midiendo el cociente de concentraciones del metal entre la espuma y el líquido residual. La medición se efectuó para todos los productos obtenidos, con los siguientes metales: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} y Ca^{2+} .

Adicionalmente en un comienzo, se ensayaron otros procedimientos de separación de los metales pesados basados en extracción en fase sólida, los cuales no condujeron a resultados adecuados y mostraron alta variabilidad, por lo que fueron descartados.

Siguiendo esta estrategia de tratamiento de las aguas, las propiedades superficiales del tensioactivo adquieren una elevada relevancia, ya que no solamente es necesario que el

compuesto sea capaz de coordinar al metal, sino que es necesario que se disponga más favorable en la interfase agua-aire que en el seno del líquido formando micelas. En otras palabras, son deseables surfactantes con buena espumabilidad y baja detergencia. Para evaluar este importante aspecto se determinaron todas las propiedades interfaciales de los compuestos sintetizados.

La determinación de la totalidad de las propiedades interfaciales se llevó a cabo a través de cálculos efectuados sobre las curvas de tensión superficial en función de la concentración del compuesto. La medición de tensión superficial se realizó utilizando el método de presión máxima de burbuja (MPMB) en un equipo construido en laboratorio de la Cátedra de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Veterinarias de la Universidad de Buenos Aires cuyo profesor titular es la Dra. Alicia Fernández Cirelli. El capilar se calibró utilizando líquidos puros de tensión superficial conocida.

La capacidad quelante de los tensioactivos más eficaces en la flotación fue evaluada realizando mediciones de las constantes formación de los compuestos de coordinación entre éstos y el Fe(III). Para esto se realizaron cálculos numéricos sobre los resultados obtenidos en titulaciones espectro-potenciométricas de estos sistemas. Los valores obtenidos para las constantes de formación, constante de acidez y absorptividades molares de cada especie coinciden con los informados para otros compuestos similares.

El conocimiento de las constantes termodinámicas involucradas permitió realizar una interpretación de los resultados obtenidos en experiencias de flotación y su dependencia con el pH, postulando que es especie química y que disposición adquiere el complejo en la interfase agua-aire.

Los resultados obtenidos en los ensayos de flotación, mostraron coeficientes de extracción comprendidos en el rango [0,3 – 3,8], con la mayoría de los valores levemente superiores a 1,0. El valor unitario corresponde a una situación en donde ambas *pseudo*-fases tienen la misma concentración. En el capítulo 2 se discutió detalladamente estos resultados en relación a las características estructurales de los surfactantes, propiedades interfaciales e iones metálicos utilizados. En esta sección, abordamos estos resultados haciendo énfasis en su posible utilización para la remediación de aguas. En un sistema real de flotación la relación de *pseudo*-fases espuma / agua debe ser pequeña, es decir el volumen total de espuma separado debe ser pequeño en relación al volumen de líquido, ya que de otra manera no lograrían concentrarse los metales separadamente de las aguas madre para su posterior disposición. Con esta necesidad práctica se necesitan coeficientes de extracción muy altos para que el método funcione correctamente. Tomando como ejemplo, el mejor coeficiente de extracción (3,8) obtenido para el caso de la flotación de hierro con la mezcla anomérica **21a** + **21b**, y una relación de fases de 0,1; se tendría que solamente se extrajo el 28% de la masa del contaminante.

Las conclusiones del trabajo realizado con los surfactantes pueden resumirse en:

- La síntesis de los compuestos se desarrolló en forma muy satisfactoria, logrando las llevar a cabo las reacciones propuestas con relativa sencillez y buenos rendimientos.
- La caracterización de las propiedades interfaciales se realizó de forma precisa, proveyendo de la información necesaria para evaluar comportamientos y proponer aplicaciones para los tensioactivos.

- Los ensayos de flotación mostraron en general bajo enriquecimiento en metales, que sugieren la aplicación de otros métodos de remoción aprovechando las propiedades quelantes de los productos sintetizados a partir de biomasa renovable.

El capítulo 3 aborda la aplicación de un polímero con sustituyentes tetrazólicos (MFPAN) sintetizado en el laboratorio dirigido por la Dra. Norma D'Accorso de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires. Este producto fue obtenido mediante una sencilla modificación química sobre material ampliamente utilizado en la industria textil de un copolímero que tiene un porcentaje mayor al 90% de poliacrilato de nitrilo (PAN), la que consiste en cicloadición dipolar 1,3 llevada a cabo con azida sódica y posterior purificación del producto obtenido. Tanto el polímero de partida así como el producto de la modificación fueron caracterizados física, térmica y espectroscópicamente.

Al mezclar una solución de este polímero con una de metal pesado divalente en diferentes relaciones, se observa el siguiente comportamiento: mientras la relación metal/polímero es baja la mezcla produce una única fase líquida, mientras que si la relación supera un determinado umbral se produce la precipitación de un sólido compuesto por el metal y el polímero (MFPAN-metal). Una vez separado el precipitado puede recuperarse el polímero y el metal por tratamiento con una solución ácida, luego del cual el metal pasa a la solución, mientras el polímero permanece sólido (MFPAN-R). Finalmente este último puede ser redissuelto en medio alcalino dando una solución de polímero capaz de volver a precipitar los metales pesados. El ciclo completo se muestra en la **Figura 5-1**.

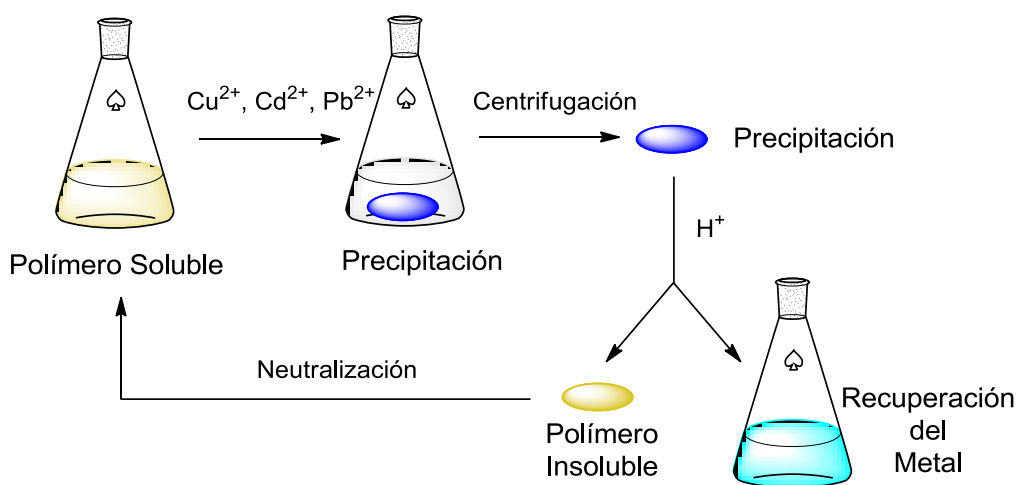


Figura 5-1. Ciclo de utilización propuesto para el polímero MFPAN.

El mencionado umbral fue medido para los metales pesados utilizados, encontrándose valores equivalentes para los tres metales en torno a los 1,5 μmol metal / mg polímero.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por microanálisis, espectroscópicamente (FT-IR, UV-Vis y RMN- ^{13}C y ^1H), mediante análisis térmicos (DSC-TGA y/o DTA-TGA) y superficialmente (SEM-EDS).

La caracterización de FPAN y MFPAN permitió concluir la transformación de los sustituyentes nitrilo en tetrazoles con una conversión del 89%.

Utilizando la caracterización de MFPAN y el umbral de precipitación obtenido, se obtiene la *pseudo*-estequiometría con la que los grupos sustituyentes tetrazoles de MFPAN interactúan con los metales de 6:1.

La posible aplicación de este polímero para la remoción de metales pesados radica en su capacidad de remover grandes cantidades de metales, debido a que para que exista precipitación, la concentración del metal debe ser superior al umbral calculado. De esta manera podría ser utilizado como primer de tratamiento de aguas residuales en industrias donde se generan efluentes muy contaminados, por ejemplo > 50 ppm.

Su utilización para el tratamiento de efluentes diluidos, por ejemplo en el orden de las ppm e inferior parece desde una primera apreciación difícil, debido a las características de las precipitaciones a bajas concentraciones.

Experimentalmente su utilización podría hacerse en “batch” de la siguiente manera. Se analiza el efluente para determinar la concentración total de metales a remover y posteriormente se agrega el polímero de forma que la relación metal/polímero sea superior pero cercana a la relación umbral. En el sobrenadante quedará cierta cantidad de metal que, en el caso de superar los valores de descarga permitidos, deberán ser tratados con métodos adecuados para bajas concentraciones.

En estas condiciones de utilización, el desempeño de MFPAN en el tratamiento de efluentes es comparable con la obtenida utilizando diferentes agentes precipitantes, cuyas características se presentan en la sección 1.3.1.1, con la sobresaliente ventaja de ser un reactivo no tóxico, reutilizable y obtenible fácilmente a partir de residuos industriales.

Por otro lado, si bien el desempeño es comparable, la forma de interacción del metal con MFPAN es completamente diferente a la observada para otros remediadores, tanto los precipitantes presentados en el capítulo uno, como los agentes depuradores derivados de PAN descritos en la Tabla 3-1.

En el capítulo 4 se utiliza biomasa proveniente del hongo *Polyporus tenuiculus* como sorbente. Este hongo crece fácilmente sobre residuo lignocelulósico y para obtener la biomasa simplemente se lo seca y muele.

Esta biomasa es capaz de sorber metales pesados de efluentes acuosos, lo que fue estudiado mediante experiencias en “batch” realizadas en la facultad de ciencias veterinarias.

Los experimentos se realizaron dispersando la masa de sorbente en la solución a tratar bajo agitación constante, una vez concluido el experimento las muestras son filtradas utilizando filtro de jeringa y analizadas por ICP-OES. Con el objetivo de caracterizar lo más detalladamente posible la interacción se realizaron múltiples experiencias, variando: tiempo de contacto, pH, relación de fases y concentración del metal. Se emplearon como metales testigo de Cu(II), Cd(II) y Pb(II), conduciéndose experimentos para cada metal en forma individual y en mezclas de los mismos.

De estos datos experimentales se pudo establecer la cinética de la sorción y las isothermas que gobiernan la incorporación del metal al sólido tanto en condiciones mono-sorbato como multi-sorbato. Así mismo, se evaluó el efecto del pH y la relación de fases en la eficiencia de la remoción.

Con el objetivo de indagar sobre el mecanismo de interacción se midieron los espectros vibracionales infrarrojo y se tomaron micrografías electrónicas. Las diferencias en los espectros infrarrojos entre la biomasa original y la tratada con los metales pesados, permite proponer que grupos funcionales carboxilo, fenol y/o sulfato serían los principalmente involucrados en la interacción con los metales.

Los resultados obtenidos en los estudios SEM-ESD y en experiencias conducidas específicamente con este fin, sugieren que el principal mecanismo de interacción entre la biomasa y los metales en solución es el intercambio iónico principalmente con el potasio en la biomasa original.

En la Tabla 5-1, se resumen las características más importantes obtenidas para el sorbente estudiado.

Una característica observada es que a bajas concentraciones el cadmio se sorbe más eficientemente que el cobre, mientras que a altas concentraciones el orden se invierte. Esto se debe a que la afinidad (K_{Eq}) es mayor por el cadmio, pero contrariamente, la capacidad (Q_m) del cobre es mayor.

Sorbato	Capacidad (mmol.g ⁻¹)	% Remoción en un rango de ≈ ppm	% Remoción en un rango de ≈ 100 ppm
Cu(II)	0,22	53%	21%
Pb(II)	0,42	76%	65%
Cd(II)	0,10	55%	17%

Tabla 5-1. Performance del sorbente obtenidas para una relación de fases 0,2mg/100mL.

La capacidad máxima de sorción obtenida en este trabajo está comprendida en el rango [0,10 – 0,42] mmol.g⁻¹. La búsqueda bibliográfica realizada en el capítulo 1, mostró que para sorbentes del mismo tipo se tiene un rango de [0,05 – 1,7] mmol.g⁻¹. De esta manera, nuestro sorbente es comparable a lo informado, si bien se sitúa en un rango bajo de capacidades.

La aplicación de esta biomasa en el tratamiento de aguas contaminadas presenta las siguientes ventajas:

- Su obtención y utilización son muy sencillas.
- Es de bajo costo y puede ser reutilizado.
- Puede ser utilizada en un amplio rango de concentraciones del tóxico, aun en concentraciones bajas donde suele ser trabajoso la disminución de las mismas.
- Las eficiencias de remoción aumentan a medida que la concentración del tóxico disminuye.
- Presenta la posibilidad de recuperar el metal por tratamiento ácido del sólido.
- Su comportamiento bajo diferentes condiciones es muy predecible ya que se han calculado todos los parámetros que gobiernan sus equilibrios.

De las tres matrices presentadas, los sorbentes funcionan de la manera esperada y resultan promisorios para su aplicación.

En el caso del polímero su aplicación es perfectamente viable y atractiva para el tratamiento de efluentes con altas concentraciones, pero requiere tener en cuenta la

existencia del umbral y probablemente la aplicación de algún otro tratamiento posterior debido a la concentración remanente del metal en solución posterior a la precipitación.

Respecto a los tensioactivos, su aplicación práctica parece ser inviable debido a que el enriquecimiento del metal en la *pseudo*-fase espuma no es lo suficientemente grande como para garantizar buenas recuperaciones utilizando volúmenes de espuma adecuados.

Teniendo en cuenta estas dificultades, sería deseable ensayar en el futuro la implementación de otros procedimientos de remoción aplicables a los tensioactivos, cuya síntesis y caracterización ha sido llevada a cabo de manera muy satisfactoria. Resulta muy atractiva en este sentido, la técnica conocida como ultra filtración realizada por micelas (MEUF). Este procedimiento fue descrito en el capítulo 1 y consiste en agregar al líquido a tratar, un tensioactivo capaz de ligar de algún modo los metales y que posea tendencia a formar micelas. Esta mezcla es posteriormente filtrada utilizando membranas para ultrafiltración que no permitan el paso de las micelas formadas.

Vinculada a esta, existe una técnica conocida como ultra filtración realizada por polímeros (PEUF) que es aplicable a polímeros y funciona con la misma lógica que la anterior.

Siendo procedimientos relativamente sencillos, sería recomendable en el futuro inmediato, realizar esfuerzos para desarrollar estas aplicaciones con el objetivo de darle valor agregado a los interesantes productos obtenidos.

Esta tesis dio origen a las siguientes publicaciones:

N. Ferlin, D. Grassi, C. Ojeda, M. J. L. Castro, A. F. Cirelli, J. Kovensky, and E. Grand. "Octyl glucoside derivatives: A tool against metal pollutants". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. In Press, Available online 7 October 2014.

N. Ferlin, D. Grassi, C. Ojeda, M. L. Castro, A. Fernández-Cirelli, J. Kovensky, and E. Grand. "Calcium Chelating Sugar-Based Surfactants for Hard-Water Detergency". *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 15, pp. 259-264, 2012.

N. Ferlin, D. Grassi, C. Ojeda, M. J. L. Castro, E. Grand, A. Fernández Cirelli, and J. Kovensky. "Synthesis of new chelating surfactants from octyl d-glucopyranosiduronic acid and amino acids for metal flotation". *Carbohydrate Research*, vol. 345, pp. 598-606, 2010.

N. Ferlin, D. Grassi, C. Ojeda, M. J. L. Castro, E. Grand, A. Fernández Cirelli, and J. Kovensky. "Synthesis of sugar-based chelating surfactants for metal removal from wastewater". *Carbohydrate Research*, vol. 343, pp. 839-847, 2008.

D. Grassi, M. Martins Alho, N. B. D'Accorso, and A. Fernandez cirelli. "Polymer with tetrazolic pendant groups. Interaction between the heterocyclic groups and heavy metals". *Trends in Heterocyclic Chemistry*, vol. 16 pp. 33 – 39, 2013.

M. Martins Alho, D. Grassi, A. Fernández Cirelli, and N. D'Accorso. "Copper recovery from aqueous solution by a modified industrial polymer". *Environmental Chemistry Letters*, vol. 7, pp. 271-275, 2009.

D. A. Grassi, M. Galicio, and A. Fernández Cirelli. "A homogeneous and low-cost biosorbent for Cd, Pb and Cu removal from aqueous effluents". *Chemistry and Ecology*, vol. 27, pp. 297-309, 2011.