

Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones

Norma A. Cuizano^a y Abel E. Navarro^b

Resumen: La contaminación por metales pesados constituye hoy en día uno de los más serios problemas ambientales. La biosorción, por medio de biomateriales de desecho como algas marinas, hongos, bacterias y levaduras, es considerada como una biotecnología rentable y de gran aplicabilidad para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales conteniendo baja concentración de metales pesados en el orden de 1 a 100 mg/L. Entre los biosorbentes estudiados en el área, las algas marinas han destacado por encima de sus análogos por su rentabilidad eficiencia y selectividad por metales pesados. En la presente revisión se detallan las propiedades químicas y mecánicas de las algas marinas con elevada afinidad por metales pesados, principalmente los divalentes. Finalmente, se compara la biosorción de diferentes metales por algas marinas con la de otros biomateriales al igual que las técnicas de mayor uso en biosorción y caracterización de biosorbentes.

Palabras clave: algas marinas, metales pesados, mecanismo de adsorción, isoterma, biosorción.

Abstract: Pollution by heavy metals is one of the most serious environmental problems today. Biosorption, by means of biomaterials such as marine seaweeds, mushrooms, bacteria and yeast, is considered a viable and applicable biotechnology for the large-scale treatment of residual waters with low heavy metals concentration in the range of 1 to 100 mg/L. Among the biosorbents used in this field, marine seaweeds have shown a higher efficiency, applicability, and selectivity for heavy metals than their analogs. The chemical and mechanical properties of marine seaweeds that show higher affinity with mainly divalent heavy metals; the comparison of biosorption by marine seaweeds and other biomaterials and finally the most prevalent techniques used in biosorbent's characterization and biosorption are detailed in the present review.

Keywords: marine seaweeds, heavy metals, mechanism of adsorption, isotherms, biosorption.

Introducción

El incremento de la industria de manufactura y metal-mecánica exige la extracción exhaustiva de metales pesados como materia prima, lo que conlleva una elevada presencia de metales trayendo como consecuencia que los ambientes acuáticos presenten concentraciones de metales que exceden los criterios de calidad de agua.^[1-3] Los metales pesados bajo su forma iónica son vertidos a ríos y mares provenientes de industrias como de curtiembre, fotográfica, pigmentos, plásticos, de baterías y metalúrgica sin el debido control ambiental.^[4]

Las características tóxicas de los metales pesados se pueden analizar desde diferentes puntos de vista: (1) toxicidad a largo plazo; (2) transformación a formas más tóxicas bajo ciertas condiciones (i.e. el mercurio); (3) biomagnificación a través de la cadena alimenticia lo que puede poner en peligro la vida humana; (4) no se degradan por ningún método, incluyendo bio-tratamientos y finalmente; (5) la toxicidad de metales pesados ocurre, incluso a bajas concentraciones desde 1.0 a 10 mg/mL. Algunos metales tóxicos tales como Hg y Cd, son muy tóxicos, incluso en concentraciones del orden de 0.001 a 0.1 mg/mL.^[4-6]

Numerosos esfuerzos han sido realizados con el fin de eliminar dichos metales tóxicos de aguas de desecho, entre los que destacan: micro-precipitación, electro-deposición, ósmosis, adsorción, filtración, ultra-centrifugación, resinas de intercambio iónico, etc. obteniendo resultados satisfactorios. Desafortunadamente, dichos métodos no son efectivos a bajas concentraciones de metales pesados en disolución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento a condiciones reales.^[7,8] Por ejemplo, la precipitación química y tratamiento electroquímico son ineficientes, especialmente cuando la concentración del metal en disolución acuosa es alrededor de 100 mg/L, y además producen una elevada cantidad de lodo, cuyo tratamiento, es de por sí, difícil y costoso. Las resinas de intercambio iónico, adsorción por carbón activo y tecnología de membranas son procesos extremadamente caros, especialmente cuando se tratan grandes volúmenes y aguas de desecho conteniendo metales pesados en bajas concentraciones, lo que los hace poco recomendable para su aplicación a gran escala.^[3,4]

Actualmente, los procesos biotecnológicos presentan un gran interés por la variedad de métodos detoxificantes de metales pesados.^[9-10] Dentro de este contexto, la biotecnología ha separado dos grandes áreas dentro del mismo objetivo: bioacumulación y biosorción. Entendida la primera como un proceso activo de eliminación de metales pesados mediante mecanismos metabólicos involucrando biomasa viviente y biosorción como un proceso pasivo con un mecanismo netamente fisicoquímico, por medio de biomasa no viviente. Por ende, la biosorción es un área de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa técnica y económicamente viable y por ser considerada una tecnología "limpia" en la eliminación de metales tóxicos de aguas residuales o de desecho de actividades productivas.^[11] Los microorganismos utilizados como biosorbentes, aislados a partir de ecosistemas contaminados, retienen los metales pesados presentes en agua en tiempos relativamente cortos al entrar en contacto con soluciones de dichos metales.^[12-13] Esto minimiza los costos en un proceso de remediación, ya



N. A. Cuizano



A. E. Navarro

^a Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia Calle Honorio Delgado 430, Urb. Ingeniería, L31, Perú.

^b Chemistry Department, Graduate School of Arts and Science, New York University

24 Waverly Place, New York, NY, 10003, US.

C-e: aen234@nyu.edu

Recibido: 19/03/2007. Aceptado: 25/06/2007.

que no requiere la adición de nutrientes al sistema, al no requerir un metabolismo microbiano activo. La biomasa capaz de participar en estos procesos es fácilmente extraíble de sistemas acuosos, como cursos de aguas o efluentes de diversos orígenes, por lo que el proceso global de biorremediación sería rentable. Todas estas ventajas hacen que la búsqueda de este tipo de microorganismos se encuentre en crecimiento constante, junto con el estudio de sistemas biosorbentes como por ejemplo la utilización de consorcios microbianos, o sistemas mixtos formados por microorganismos y macromoléculas (polímeros) adsorbentes, que incrementarían los rendimientos y selectividad de la captación de mezclas de metales pesados.

Los metales pesados mencionados en el ámbito de la biosorción pueden ser clasificados en 3 categorías importantes: metales tóxicos (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn, etc.), metales preciosos (Pd, Pt, Ag, Au, Ru, etc.) y radionúclidos (U, Th, Ra, Am, etc.) cuyos pesos específicos son usualmente mayores que 5 g/mL.^[9]

La biosorción se caracteriza por la retención del metal mediante una interacción fisicoquímica del metal con ligandos presentes en la superficie celular, la cual se produce con grupos funcionales expuestos hacia el exterior celular pertenecientes a partes de moléculas componentes de las paredes celulares, como por ejemplo carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo. Es un mecanismo de cinética rápida que no presenta una alta dependencia con la temperatura y en muchos casos puede estudiarse en detalle mediante la construcción de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich.^[14] La biosorción se ha aplicado a la eliminación de cadmio de aguas residuales, obteniendo buenos resultados mediante el uso de, una variedad de biomásas, entre ellas: algas,^[14-15] hongos, levaduras, quitosano, entre otros.^[16] Dentro de los constituyentes de los biosorbentes podemos identificar dos tipos de grupos funcionales: a) débilmente reactivos como lípidos o glucanos en los cuales los grupos hidroxilos son reactivos y b) fuertemente reactivos como ácidos carboxílicos, aminoácidos, proteínas, ligninas, polifenoles, quitina y productos derivados.^[17-18]

Por razones económicas, la biotecnología ha prestado mucha atención a las algas, porque son producidas naturalmente en grandes cantidades, yaciendo a las orillas de las playas y siendo consideradas material de desecho. Su aplicación como biosorbentes para la biosorción de metales pesados y radionúclidos, podría interpretarse como el uso de desechos para eliminar desechos. Las embarcaciones pesqueras que arrastran enormes cardúmenes de peces, arrastran también gran cantidad de algas, las cuales pueden ser vendidas y pueden ahorrándose de esta manera el costo asociado a la eliminación de las mismas, consideradas como "basura" por ellas.^[19] Por lo expuesto, las algas marinas constituyen una poderosa herramienta biotecnológica para la eliminación de metales pesados, sin embargo, han sido publicadas pocas revisiones. Esta revisión se centra en las propiedades biosorbentes basados en un sustancial número de referencias en biosorción de metales y en nuestro propio trabajo.

Proceso de biosorción de metales pesados. Generalidades

El término "biosorción" se utiliza en relación a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa muerta completa, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el

intercambio iónico. El proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, i.e. iones metálicos). Debido a la gran afinidad del biosorbente por las especies del sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del biosorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases líquida y sólida. La calidad del biosorbente está dada por la cantidad del sorbato que pueda atraer y retener en forma inmovilizada.^[20]

Ventajas del uso de algas como biosorbente en la eliminación de metales pesados

Primeramente, las algas marinas crecen de forma natural en los zócalos continentales de mares y océanos. Las costas Pacíficas, por lo general, se encuentran revestidas de algas marinas, que yacen en las riveras, sin ningún uso beneficioso. Por el contrario, dan mal aspecto y se transforman en materiales de desecho que con el tiempo causan mal olor y constituyen un gasto extra para las municipalidades.

Segundo, la gran diversidad de algas marinas permite aumentar su selectividad y eficiencia; se han descubierto diferentes capacidades de adsorción y selectividad por algas rojas, verdes y pardas (Figura 1) frente a diversos metales pesados.^[21] La composición química y presencia de diferentes centros de adsorción (fucanoides, alginatos, proteínas fosfatadas, etc.)^[18] permiten una mayor adsorción de ciertos metales debido a su tamaño, grado de solvatación, presencia de iones quelantes, tamices moleculares, intercambio iónico con especies presentes en el alga, etc.^[22,23,24]



Figura 1. Diferentes especies de algas marinas: (izquierda) alga parda, (central) alga roja y (derecha) alga verde.

Tercero, las algas marinas son especies inocuas, con un contenido inorgánico rico en calcio, magnesio, sodio y potasio, los cuales son identificados en procesos celulares.^[23] Por lo tanto los biosorbentes hechos a partir de algas pueden ser fácilmente aceptados por el público cuando se apliquen biotecnológicamente.^[25]

Finalmente, el alto contenido de alginatos en las algas marinas (en comparación con los demás grupos funcionales identificados como centros de adsorción), las convierte en modelos ideales para identificar el mecanismo de biosorción en la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, especialmente para investigar las interacciones metal-alga a nivel molecular. La existencia de un solo grupo funcional responsable de la adsorción de metales pesados, permite elucidar claramente su mecanismo mediante diferentes técnicas, como la determinación de la constante de ionización^[13] de las algas, efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción, desor-

ción de metales adsorbidos por especies quelantes y ácidos, intercambio iónico, espectroscopia infrarroja, microscopía de barrido electrónico, etc. Otros grupos de investigación, han demostrado la adsorción de metales pesados como cadmio (II),^[24,26] cromo (VI),^[27] plomo (II)^[28] y cobre (II)^[21] basados en las técnicas mencionadas, con muy poca interferencia de otros centros activos. Las algas marinas son quizá los únicos adsorbentes cuya capacidad de adsorción se deba exclusivamente a los alginatos en más de un 90%. Nuestro grupo de investigación ha determinado las constantes de ionización de varias algas del litoral peruano (rojas, pardas y verdes) identificando claramente las constantes de ionización, con un único punto de equivalencia (resultados no publicados).

Centros de adsorción de las algas marinas

La efectividad de las algas para adsorber selectivamente cationes metálicos pesados se debe a la presencia de grupos funcionales con elevada densidad electrónica: alginatos y fucoidanos. Siendo los alginatos, los mayoritariamente responsables de la biosorción.^[29] El alginato pertenece a la familia de los polisacáridos lineales compuestos por unidades de ácido 1,4 β-D manurónico (M) y α-L galurónico (G) dispuestos de una manera irregular, coexistiendo las secuencias MM, GM, MG y GG como se muestra en la Figura 2. Esta particular geometría le confiere la propiedad de melificarse en presencia de iones calcio (II). La formación de geles de los alginatos es favorecida por la dimerización de cadenas de alginato en solución, formando el llamado "egg box",^[30] donde los cationes divalentes se quedan "atrapados" dentro de la estructura dimérica del alginato, tal como se muestra en la Figura 3. Asimismo, cabe resaltar, que los centros activos más accesibles para cationes divalentes, se encuentran en la secuencia, GG, la cual tiene una geometría cóncava y permite la formación de quelatos.^[31]

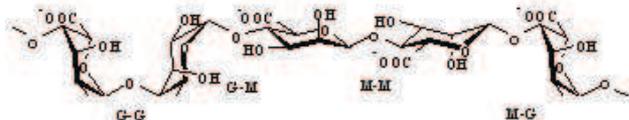


Figura 2. Secuencia de polímero de alginato.

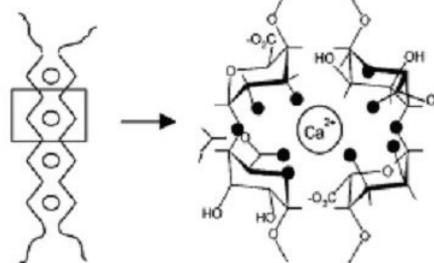


Figura 3. (Derecha) Coordinación del calcio con el alginato bajo el modelo egg-box. (Izquierda) dimerización de alginato.

Los segundos grupos funcionales importantes en las algas son los fucoidanos, los cuales son polisacáridos con grupos sulfato esterificados con pKa alrededor de 1 a 2.5.^[32] Si bien su capacidad de adsorción es relativamente baja, su efectividad se manifiesta a bajo pH, mediante la desprotonación de sus grupos ácidos. Es por ello que si bien muchos adsorbentes, como quitosano, quitina y hongos poseen capacidades de adsorción casi nula a pH menor que 3,^[18,22] las algas mari-

nas, aún mantienen cierta capacidad adsorbente de metales pesados bajo estas condiciones, incluso a valores cercanos a 2.^[14,16] Los fucanoides podrían constituir una poderosa herramienta frente a condiciones extremas de las aguas residuales (fuertemente ácidas) ya que adsorben metales tóxicos bajo esas condiciones, pero desafortunadamente, las cadenas polisacáridas de alginato (enlaces glicosídicos) son inestables y la hidrólisis es un factor limitante para su uso extensivo, deteriorando sus propiedades mecánicas al aumentar su solubilidad en agua como producto de su fraccionamiento.

Modificaciones de las algas marinas en Biosorción

Desde el punto de vista económico, es importante conocer las modificaciones a las que las algas marinas son sometidas para afianzar su capacidad de adsorción o propiedades térmico-mecánicas así como su selectividad. El principal objetivo de la modificación química de las algas es la de facilitar el contacto de los iones de metales pesados con los grupos funcionales responsables de la adsorción y la de crear nuevas cadenas de biopolímeros o la de entrecruzarlas.^[29,33] Entre las principales modificación, resaltan:

- CaCl₂: provoca el entrecruzamiento de cadenas polialgínicas.^[34]
- Formaldehído y glutaraldehído: también causan el entrecruzamiento de cadenas de polialginato entre grupos funcionales adyacentes, principalmente los grupos hidroxilo.^[35]
- NaOH: generalmente este tratamiento disminuye la protonación de grupos funcionales adsorbentes. Mediante el mismo se sustituyen los iones sodio en los grupos funcionales, incrementando la atracción electrostática hacia cationes de metales pesados, facilitando el intercambio iónico.^[36]
- HCl: El lavado con ácido origina el desplazamiento de metales ligeros por protones en la superficie del adsorbente. Además, el tratamiento ácido puede disolver a los polisacáridos exteriores dañados de la pared celular externa, creando nuevos y adicionales centros de adsorción.^[37]

Sin embargo, la modificación de la biomasa no siempre mejora la capacidad de adsorción. Algunas veces, la capacidad de eliminación de metales pesados disminuye debido a la solubilización de las diferentes formas del alginato, como ha sido demostrado ^[38] en presencia de NaOH.

De los resultados, se ha demostrado que la modificación química no es rentable y no da lugar a notables incrementos en la capacidad de adsorción de las algas. Cabe resaltar, que dicha inversión en la modificación química, podría ser únicamente beneficiosa cuando se desea mejorar la estabilidad física de la biomasa, especialmente en procesos continuos (columnas).^[25,34]

Tabla 1. Biosorción por algas marinas de algunos metales pesados.

Clase de Metal	Metal	Referencia
Metales Tóxicos	Pb	1, 8, 28, 32, 42, 52
	Cd	14, 15, 16, 26, 32, 41, 42, 47, 51, 52
	Zn	1, 32, 41,
	Cu	1, 21, 32, 41, 47, 52
	Cr	27, 40, 41, 47
	Fe	25
	Mn	25, 31
Metales Preciosos	Ni	32, 41, 42,
	Ag	44, 49
	Au	43, 44, 48
Radionúclidos	U	39
	La, Eu y Yb	45
Metales Ligeros y otros	Al	25
	Ce	46

Capacidad de adsorción de las algas marinas

Eliminación de iones metálicos

Existe una gran variedad de trabajos que muestran que las algas marinas son capaces de eliminar metales tóxicos, recuperar metales preciosos y limpiar radionúclidos de soluciones acuosas. La Tabla 1, muestra una serie de metales típicos adsorbidos en algas marinas. Sorprendentemente, metales ligeros como aluminio son adsorbidos también por algas.^[25] Asimismo, Jalali-Rad *et al.* han determinado la capacidad de adsorción de Cesio por parte de *Padina australis* y *Sargassum glaucescens*.

Plomo, cadmio, cobre y cinc han sido estudiados con mayor profundidad que manganeso, cesio, lantánido, uranio, hierro, metales preciosos, etc. De la Tabla se desprende que la adsorción de cationes divalentes está favorecida.^[16]

Capacidad de adsorción y selectividad de las algas marinas

La determinación de la capacidad de adsorción por biosorbentes, se basa a menudo en el estado de equilibrio del sistema. La capacidad de adsorción q , se expresa generalmente en miligramos del metal adsorbidos por gramo de biosorbente (seco), o en mmol/g o meq/g cuando se consideran estequiometrías y/o mecanismos.^[4,10] La capacidad de adsorción " q " de metales pesados por algas marinas aparece recogida en un gran número de trabajos bibliográficos. La Tabla 2 presenta algunos datos de equilibrio para la eliminación de diferentes metales pesados.

Basados en la Tabla 2, la afinidad de las algas marinas por el plomo resalta de entre los demás metales. Por ejemplo

Tabla 2. Capacidad de Adsorción por algas marinas (mg metal/g biomasa seca).

Metal	Alga Marina	q^a	Referencia
Pb	<i>Ulva. Latuca</i>	126.5	8
Pb	<i>Sargassum natans</i>	238.0	8
Pb	<i>Sargassum hystrix</i>	285.0	8
Pb	<i>Cladophora fascicularis</i>	198.5	28
Pb	<i>Padina</i> sp.	259.0	32
Pb	<i>Gracillaria</i> sp.	93.2	32
Pb	<i>Sargassum vulgare</i>	248.6	42
Pb	<i>Undaria pinnatifida</i>	403.0	50
Cd	<i>Ascophyllum nodosum</i>	529.4	14
Cd	<i>Lessonia trabeculata</i>	120.5	15
Cd	<i>Ascophyllum nodosum</i>	248.23	16
Cd	<i>Spirulina</i> sp.	355.0	26
Cd	<i>Padina</i> sp.	84.3	32
Cd	<i>Ulva</i> spp. (pre-tratado)	90.7	41
Cd	<i>Sargassum vulgare</i>	118.1	42
Cd	<i>Spirulina</i> sp.	198.9	47
Cd	<i>Fucus vesiculosus</i>	72.9	51
Zn	<i>Padina</i> sp.	53.0	32
Zn	<i>Gracillaria</i> sp.	26.16	32
Zn	<i>Ulva</i> sp.	35.3	32
Zn	<i>Ulva</i> spp. (pre-tratado)	74.6	41
Cu	<i>Ascophyllum nodosum</i>	69.26	52
Cu	<i>Ulva</i> sp.	20.7	21
Cu	<i>Padina</i> sp.	72.45	32
Cu	<i>Ulva</i> spp. (pre-tratado)	57.3	41
Cu	<i>Spirulina</i> sp.	391.8	47
Cr	<i>Sargassum</i> sp. (pre-tratado)	58.4	27
Cr	<i>Ecklonia</i> sp.	12.0	40
Cr	<i>Spirulina</i> sp.	556.4	47
Ni	<i>Gracillaria</i> sp.	16.44	32
Ni	<i>Padina</i> sp.	37.0	32
Ni	<i>Ulva</i> sp.	17.0	32
Ni	<i>Sargassum vulgare</i>	55.8	42
Au	<i>Chlorella vulgare</i>	10.0	48
Ag	<i>Chlorella vulgare</i>	57.0	49

Sargassum vulgare^[42] adsorbe el doble de plomo que de cadmio y aproximadamente 5 veces la cantidad de níquel. Por otro lado, un gramo del alga *Padina* sp. ^[32] elimina 53 mg de cinc y 84 mg de cadmio, los cuales equivalen a la quinta y tercera parte de lo que elimina de plomo, respectivamente. Este comportamiento ha sido explicado por Navarro *et al.* ^[16] en base al concepto de acidez de Lewis, definida como la relación masa/carga de un catión determinado. Poseer una gran masa involucra tener un volumen adecuado que genera una eficiente separación de cargas dentro del ion metálico, permitiendo una alta polarizabilidad dentro del ion que minimiza las repulsiones electrón-electrón entre adsorbente y adsorbato. En otras palabras, si tenemos cationes isovalentes (como en el caso de plomo, cadmio y cinc) el ion de mayor peso atómico será mejor y mas eficientemente adsorbido en comparación a los demás debido a su acidez, y su interacción con el adsorbente será favorecida. Este teoría ha sido corroborada por otros estudios espectroscópicos y de equilibrio.^[53,54]

De la Tabla 2 también se puede concluir que las algas marinas, muestran una alta selectividad por cationes divalentes. Oro y plata, que presentan estados de oxidación +3 y +1, respectivamente, presentan bajas capacidades de adsorción, lo cual concuerda con los hallazgos biológicos,^[31,55] donde se han observado desplazamiento de iones calcio (II) por metales pesados en sitios activos enzimáticos, causando malfuncionamiento y daño celular.

Para determinar que metal pesado tiene mayor afinidad por las algas marinas, es necesario comparar las capacidades de biosorción de diferentes iones metálicos bajo las mismas condiciones experimentales. Asimismo, la biosorción por algas marinas no sólo ha sido definida como selectiva, sino también como competitiva, en ciertos casos. Los sistemas polimetálicos, son un claro ejemplo en los cuales diferentes iones metálicos compiten por el mismo centro de adsorción, prevaleciendo la definición de "acidez de Lewis" sustentada anteriormente.^[56,57]

Comparación con otros biomateriales

Bakkaloglu *et al.*^[58] investigaron la biosorción de diversos metales con varios tipos de biomasa, incluyendo bacterias (*S. rimosus*), levaduras (*S. cerevisiae*), hongos (*P. chrysogenum*), lodos activados y algas marinas (*A. nodosum* y *F. vesiculosus*). Compararon la eliminación de cobre, cinc y níquel, observando la superioridad de *A. nodosum* por encima de los demás adsorbentes. Por otro lado, Navarro *et al.*^[16] estudiaron bajo las mismas condiciones experimentales, la capacidad de adsorción de iones cadmio mediante el alga *L. trabeculata*, quitosano, quitosano reticulado y cascarilla de arroz, observando una alta afinidad del alga frente a los otros adsorbentes.

Además de las algas marinas, las levaduras son quizá los segundos biomateriales más prometedores para la biosorción de metales pesados,^[19] en función de rentabilidad y aplicabilidad para la descontaminación de aguas residuales. Por ejemplo, la levadura *S. cerevisiae* ha sido ampliamente investigada en forma paralela con las algas marinas, mostrando 3 importantes ventajas: primero que las levaduras son fácilmente cultivadas a grandes escalas con alto rendimiento sin necesidad de equipos de fermentación sofisticados y sólo requieren medios de cultivo convencionales; segundo: *S. cerevisiae* también puede ser obtenido de las industrias de alimentos y bebidas, obtenida como subproducto y finalmente, al igual que

las algas, las levaduras son consideradas inocuas y fácilmente aceptadas por el público y entidades ambientales para su uso biotecnológico, ya que no crea subproductos tóxicos o de difícil eliminación como la precipitación o filtración.^[4,9]

Herramientas instrumentales y técnicas usadas en estudios de biosorción de metales

Los estudios de biosorción se han realizado mediante el empleo de numerosas técnicas analíticas bajo diferentes modalidades o modificaciones, incluyendo estudio del equilibrio, elucidación de mecanismo, caracterización del adsorbente, cinética de adsorción, etc.; entre las principales técnicas analíticas figuran: Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), Electrodo Selectivo de Iones (EIS), Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), Titulaciones Potenciométricas y Conductométricas, Microscopía de Transmisión Electrónica, determinación de superficie por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la Espectroscopia Foto-electrónica de rayos X.

Fourest y Volesky comprobaron que iones cadmio y grupos carboxilos del alginato, forman un complejo bidentado utilizando FT-IR.^[59] Ramos *et al.* también determinaron los grupos funcionales comprometidos en la adsorción de iones cadmio en *Lentimus edodes* por FT-IR mediante cambios en los modos vibracionales y desplazamiento batocrómicos de amidas y metilenos.^[24] Doshi *et al.* ^[26] evidenciaron mediante SEM, que los iones cobre se adhieren a la superficie del adsorbente formando núcleos de adsorción y no descartan la penetración de iones al interior del adsorbente. Asimismo, para la adsorción de cromo hexavalente,^[27] se caracterizó *Sargassum sp.* mediante SEM, mostrando una superficie con protuberancias y microtúbulos que podrían deberse a calcio y otras deposiciones de sales cristalinas. Esta última evidencia, avala la hipótesis de un posible intercambio iónico entre metales pesados divalentes e iones calcio tanto en la superficie del adsorbente como en su interior tras una difusión intraparticular del contaminante a través de sus poros.

Las constantes de ionización de algas marinas se han determinado mediante titulaciones potenciométricas y conductométricas,^[13,21] esta información es de suma importancia porque, complementando los resultados de FT-IR, permite la identificación de grupos funcionales ácidos que pueden estar comprometidos con el proceso de adsorción. Es necesario saber el pH al cual la biomasa está desprotonada, porque es bajo esas condiciones en las cuales la adsorción se maximiza (máximas interacciones electrostáticas).^[16] Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que los grupos funcionales de las algas marinas se ionizan a partir de pH 4, hecho constatado por la inexistencia en la bibliografía de valores máximos de adsorción para algas marinas a pH inferiores a 4.

Finalmente, conscientes de que la biosorción es un proceso físico-químico de adsorción, el área superficial con la que cuenta el adsorbente también cumple un papel importante en su eficiencia para la eliminación de metales pesados. La técnica BET, mediante la adsorción de nitrógeno permite conocer con exactitud la superficie accesible de un adsorbente y establecer comparaciones con otros biomateriales disponibles.

Consideraciones Generales y Conclusiones

Las algas marinas constituyen un biosorbente prometedor para la eliminación de metales pesados y, debido a sus características intrínsecas, han recibido una atención que se ha incrementado en las últimas décadas. Lamentablemente la biosorción, a pesar de su desarrollo durante los últimos años, está reducida a procesos discontinuos básicamente a nivel de laboratorio. El mecanismo de biosorción está siendo elucidado, pero no se conoce con exactitud el tipo de interacción ión metálico-adsorbente ni sus factores. Asimismo, las condiciones óptimas alcanzadas no se ajustan completamente a las condiciones de las aguas residuales convencionales (fuerza iónica, iones interferentes, detergentes, acidez, contenido orgánico, etc.).

En el futuro, consideramos que se deben tener en cuenta muchos aspectos con respecto al mecanismo de adsorción, como la de estudiarlo con mayor intensidad utilizando varias técnicas y combinaciones de ellas, al igual que los factores que influyen el estado de equilibrio como pH, temperatura y el rol que juega el co-ion (anión) en el proceso de biosorción. También se requieren mejores modelos matemáticos de equilibrio y cinética que se adapten a condiciones reales y que incluyan parámetros que los modelos convencionales descuidan. Esto podría ser afianzado por una mejor aplicación de la tecnología de la biosorción como mejorar las condiciones físico-químicas con pH y contenido iónico similares a las reales aguas de desecho, y finalmente analizar la posibilidad de recuperar el metal pesado después de ser eliminado de la solución y adsorbido en el biosorbente.

Resumiendo, si bien la biosorción de metales pesados por algas marinas ha sido estudiado extensivamente durante las últimas décadas, aún existen muchas preguntas sin resolver y aspectos que determinar para su completa optimización, pero de lo que si se puede estar seguro es que el uso de algas marinas es una de las mejores "armas ecológicas" con las que contamos para la descontaminación de nuestro planeta.

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó gracias a la financiación del Fondo Concursable para Apoyo a la Investigación en la Universidad Peruana Cayetano Heredia. N. A. C. es acreedora del Premio Cobián como incentivo a las publicaciones en la UPOCH y A.E. N. a la Beca doctoral Mc Cracken en NYU. Los autores deseamos agradecer a Bertha Llanos por sus importantes comentarios y discusiones.

Bibliografía

- [1] K. Gin, Y. Z. Tang, M. A. Aziz. *Water Res.*, **2002**, *36*, 1313–1323.
- [2] E. Guibal, N. von Offenberg, M. Zikan, T. Vincent, J. M. Tobin. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2001**, *28*, 401–408.
- [3] J. C. Ng, W. H. Cheung, G. McKay. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 64–74.
- [4] B. Volesky. *Biosorption and biosorbents*. Florida CRC press, **1990**, 3–5.
- [5] J. L. Wang. *Immobilization techniques for biocatalysts and water pollution control*. Beijing Science press, **2002**.
- [6] I. Alkorta, J. M. Hernández-Allica, I. Amezcua, I. Albizu, C. Garbisu. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2004**, *3*, 71–90.
- [7] F. Veglio, F. Beolchini, M. Prisciandaro. *Water Res.* **2003**, *37*, 4895–4903.

- [8] R. Jalali, H. Ghafourian, Y. Asef, S. Davarpanah, S. Sepher. *J. Hazard. Mater.* **2002**, B92, 253–262.
- [9] P. L. Bishop. *Pollution prevention: fundamentals and practice*, Beijing Tsinghua University Press, **2002**.
- [10] B. Volesky. *Hydrometallurgy*, **2001**, 59, 203–216.
- [11] R. Viera, B. Volesky. *Internacional Microbiology*, **2000**, 3, 17–24.
- [12] P. Miretzky, A. Saralegui, A. Cirelli. *Chemosphere*, **2006**, 62, 247–254.
- [13] A. E. Navarro, K. Ramos, R. Agapito, N. A. Cuizano, *Rev. Latinoamer. Rec. Natur.* **2006**, 2, 45–52.
- [14] A. E. Navarro, D. Blanco, B. Llanos, J. Flores, H. Maldonado, *Rev. Soc. Quím, Perú*, **2004**, 70, 147–157.
- [15] D. Blanco, B. Llanos, N. A. Cuizano, H. Maldonado, A. E. Navarro, *Rev. Soc. Quím, Perú*, **2005**, 71, 237–245.
- [16] A. E. Navarro, K. Ramos, K. Campos, H. Maldonado, *Rev. Iberoamer. Polim.*, **2006**, 7, 113–126.
- [17] E. Guibal, C. Roulph, P. Le Cloirec. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 2496–2503.
- [18] G. Rojas, J. Silva, J. Flores, A. Rodríguez, M. Ly, H. Maldonado, *Separ. & Purif. Technol.*, **2005**, 44, 31–36.
- [19] A. Kapoor, T. Viraraghavan. *Bioresour. Technol.*, **1995**, 53, 195–206.
- [20] R. O. Cañizares-Villanueva. *Rev. Latinoamer. Microbiol.*, **2000**, 42, 131–143.
- [21] V. Murphy, H. Hughes, P. McLoughlin. *Water Res.*, **2007**, 41, 731–740.
- [22] K. Ramos, A. E. Navarro, L. Chang, H. Maldonado. *Rev. Soc. Quím. Perú.*, **2004**, 70, 137–146.
- [23] S. Ródenas, A. Ergueta, F. Sánchez, Ma. T. Larrea. *Schironia*, **2002**, 1, 10–15.
- [24] K. P. Ramos, B. P. Llanos, H. J. Maldonado, A. E. Navarro. *An. Quím.*, **2007**, 103(2), 36–40.
- [25] A. Díaz, J. Arias, G. Gelves, A. Maldonado, D. Laverde, J. Pedraza, H. Escalante. *Rev. Fac. Ingeniería, Universidad de Antioquia*. **2003**, 30, 34–48.
- [26] H. Doshi, A. Ray, I. Kothari. *Current Microbiol.* **2007**, 54, 213–218.
- [27] L. Yang, J. Chen. *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99, 297–307.
- [28] L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang, X. Zhu. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 143, 220–225.
- [29] T. Davis, B. Volesky, A. Mucci. *Water Res.*, **2003**, 37, 4311–4330.
- [30] E. Morris, D. Rees, D. Thom. *Carbohydrate Res.*, **1978**, 66, 145–154.
- [31] N. Emmerichs, J. Wingender, H. Flemming, C. Mayer. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2004**, 34, 73–79.
- [32] P. Sheng, Y. Ting, J. Chen, L. Hong., *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 275, 131–141.
- [33] G. Yan, T. Viraraghavan. *Water SA.*, **2000**, 26, 119–123.
- [34] J. Matheickal, Q. Yu, G. Woodburn., *Biores. Technol.*, **1999**, 69, 223–229.
- [35] P. Kaewsarn, Q. Yu., *Environ. Pollut.*, **2001**, 112, 209–213.
- [36] G. Yan, T. Viraraghavan. *Water Res.*, **2003**, 37, 4486–4496.
- [37] C. H. Huang, C. P. Huang., *Water Res.*, **1996**, 30, 1985–1990.
- [38] M. Figuera, B. Volesky, V. Ciminelli, F. Roddick., *Water Res.*, **2000**, 34, 196–204.
- [39] M. H. Khani, A. R. Keshtkar, B. Meysami, M. F. Zarea y R. Jalali, *Electr. J. of Biotechnol.*, **2006**, 9, 2, 100–106.
- [40] D. Park, Y. S. Yun y J. M. Park., *Chemosphere*, **2005**, 60, 1356–1364.
- [41] Y. Suzuki, T. Kametani y T. T. Maruyama., *Water Res.*, **2005**, 39, 1803–1808.
- [42] O. Raize, Y. Argaman y S. Yannai., *Biotechnol & Bioengineering*, **2004**, 87, 4, 451–458.
- [43] B. Greene, M. Hosea, M. McPherson, M. Henzi, M. Alexander y D. Darnall., *Environ. Sci Technol.*, **1986**, 20, 627–632.
- [44] E. Torres, Y. Mata, M. Blázquez, J. Muñoz, F. González y A. Ballester., *Langmuir*, **2005**, 21, 7951–7958.
- [45] V. Diniz y B. Volesky., *Water Res.*, **2005**, 39, 239–247.
- [46] R. Jalali-Rad, H. Ghafourian, Y. Asef, S. Dalir, M. Saha-fipour y B. Gharanjik., *J. Hazard. Mater.*, **2004**, B116, 125–134.
- [47] K. Chojnacka, A. Chojnacki y H. Górecka., *Chemosphere*, **2005**, 59, 75–84.
- [48] A. Korenevskii, K. Khamidova y Z. Avakyan., *Microbiology*, **1999**, 68, 2, 139–145.
- [49] J. Cordery, A. Wills, K. Atkinson y B. Wills., *Miner. Eng.*, **1994**, 7, 1003–1015.
- [50] Y. Kim, J. Park, Y. Yoo y J. Kwak., *Process. Biochem.*, **1999**, 34, 647–652.
- [51] Z. Holan, B. Volesky e I. Pratzeyo., *Biotechnol. Bioeng.*, **1993**, 41, 819–825.
- [52] Q. Yu, J. Matheickal, P. Yin y P. Kaewsarn., *Water Res.*, **1999**, 33, 1534–1537.
- [53] F. Pagnanelli, A. Espósito, L. Toro y F. Veglio., *Water Res.*, **2003**, 37, 627–633.
- [54] H. Mohapatra y R. Gupta., *Bioresour. Technol.*, **2005**, 96, 1387–1398.
- [55] E. Barán, *Química Bioinorgánica*, Editorial McGraw-Hill, España, **1995**.
- [56] H. S. Lee y B. Volesky., *Water. Qual. Res. J. Canada*, **1999**, 34, 519–531.
- [57] Z. Aksu, Ü. Acikel y T. Kutsal., *Sep. Sci. Technol.*, **1999**, 34, 501–524.
- [58] I. Bakkaloglu, T. J. Butter, L. M. Evison, F. S. Holland y I. C. Hancock., *Water Sci. Technol.*, **1998**, 38, 6, 269–277.
- [59] E. Fourest y B. Volesky., *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 277–282.

