

Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho

Luis Federico Sala,^{1*} Silvia Isabel García,¹ Juan Carlos González,¹ María Inés Frascaroli,¹ Sebastián Bellú,¹ Florencia Mangiameli,¹ Patricia Blanes,¹ María Herminia Mogetta,¹ Verónica Andreu,¹ Ana María Atria,² Juan Manuel Salas Peregrin³

Resumen: La biosorción describe la eliminación, mediante materiales no vivos, de metales pesados en agua. Este proceso es barato ya que utiliza como biosorbentes materiales naturales como por ejemplo desechos de la agricultura (cáscara de naranja, cáscara de limón, salvado de soja, etc). Las partículas de biosorbente son empaquetadas en columnas de biosorción, que constituyen uno de los sistemas más efectivos para remoción continua de metales pesados. Se necesita más información sobre la biosorción para determinar la mejor combinación entre metal, tipo de biomasa y condiciones ambientales.

Palabras clave: Biosorción, metales pesados, biomasa no viva.

Abstract: Biosorption describes the elimination of heavy metals by a non living biomaterial from water solutions. This process is cheap because it uses natural materials as agricultural wastes (rice husk, orange peel, lemon peel, soya bran, etc) as bioadsorbent. Bioadsorbent particles can be packed into biosorption columns, which constitute one of the most effective artifact used for continuous heavy metal removal. More information is required about biosorption processes in order to determine best metal combinations, kind of biomass and environmental conditions.

Keywords: Biosorption, heavy metal, non living biomass.

Introducción

La biosorción es un término que describe la eliminación de metales pesados por la unión pasiva a biomasa no viva a partir de soluciones acuosas; el mecanismo de remoción no está controlado por el metabolismo. El término bioacumulación se refiere al proceso activo por el cual los metales son eliminados por la actividad metabólica de un organismo vivo. Los estudios de mecanismos del proceso de biosorción se intensificaron por la necesidad de eliminar metales pesados provenientes de efluentes industriales, como los que derivan de la minería, electroplatinado, o bien para recuperar metales preciosos a partir de soluciones en procesos industriales.^[1-3]

Se prefiere la biosorción sobre procesos más eficientes de eliminación de metales pesados en aguas de desecho, tales como precipitación química, ósmosis reversa, intercambio iónico, dado que estos son muy onerosos para la industria. En cambio la biosorción es de bajo costo, ya que emplea biomateriales sin aplicación industrial, como desechos agrícolas (cáscaras de arroz, naranja, limón y pomelo, marlo de maíz, salvado de soja y arroz, etc.), algas con pobre poder gelificante no utilizadas en procesos industriales, hongos y levaduras.

Los biomateriales utilizados en estos procesos actúan en tiempos cortos de contacto, generan efluentes de alta calidad,

con la posibilidad de trabajar en un amplio rango de condiciones.

Biosorción

Los biosorbentes completamente *saturados* pueden concentrar metales pesados, en un orden que supera miles de veces el valor de su concentración en la fase líquida. Se considera que la superficie es capaz de adsorber solamente una monocapa de adsorbato, considerando una extensión del modelo de Langmuir, desde los procesos de adsorción gas-sólido, líquido-sólido a los procesos de biosorción.

La carga de la biomasa puede ser revertida con la finalidad de *desorber* los metales y varios estudios han demostrado que la elución con soluciones acuosas ácidas llega a ser altamente efectiva.^[4-6] La elución no reduce significativamente la capacidad de unión de la biomasa, así se la puede emplear en varios ciclos consecutivos. En la biosorción de uranio por el alga *S. fluitans*, en columna de flujo continuo, Yang^[7] observó que cuando el material se había cargado en un 100% y se eluía con HCl 0,1N, se recuperaba el uranio unido en un 99,5%. Además, la columna pudo ser utilizada en forma consecutiva durante todo un mes completando cinco ciclos de biosorción-desorción. Durante ese período, la capacidad de biosorción del sustrato disminuyó ~ 7,00% después del primer ciclo y fue menor al 20% después del quinto ciclo, respecto a la biomasa fresca. La disminución de eficiencia de biosorción, se asignó a la pérdida, por lixiviación, de alginato de la pared celular del alga, siendo éste el polisacárido al que se atribuye la capacidad de retener iones metálicos livianos y pesados.

El proceso de biosorción es adecuado como técnica de refinamiento en aguas de desecho con metales pesados, en concentraciones en un rango de 1 a 100 ppm. Así, estos niveles se logran disminuir hasta aquellos correspondientes al *agua potable*, utilizada en el consumo diario de personas y animales.

La biomasa suele ser pre-tratada por lavado con ácidos y/o bases, antes de secada y molida.^[8-11] El corte y/o pulverización y granulación de la biomasa seca puede dar lugar a partículas estables,^[12-14] aunque algunos tipos de biomasa deben ser inmovilizados en una matriz polimérica y/o se injertan en un soporte inorgánico,^[15-17] para obtener partículas con



L. F. Sala



A. M. Atria



J. M. Salas

¹Área Química Inorgánica, Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. IQUIR-CONICET. Suipacha 531(2000) Rosario, Santa Fe. Argentina.

²Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Chile, casilla 233, Santiago, Chile.

³Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, 18071, Granada, España.

C-e: sala@iquir-conicet.gov.ar

Recibido: 30/11/2009. Aceptado: 04/02/2010.

las propiedades mecánicas requeridas.^[18] Las partículas pueden empaquetarse en columnas, que operan en ciclos de carga, regeneración y lavado, siendo más efectivas para la eliminación continua de metales pesados. La operación comienza con la carga del material sorbente, luego se hace pasar el efluente y el metal es captado por el biosorbente. Cuando la capacidad de sorción del biosorbente se agota, la columna se retira y su relleno es regenerado con soluciones de ácidos o de bases. Este proceso produce volúmenes pequeños de una solución concentrada del metal pesado, adecuados a los procesos convencionales de recuperación de metales. El ciclo termina al lavar con agua el material regenerado, eliminando los restos de solución regenerante y sólidos suspendidos capturados en la columna. La biosorción opera como proceso continuo empleando columnas en paralelo, tal que, cuando una columna está en regeneración y lavado, otra es cargada con la solución del metal pesado. La Figura 1 da una idea simplificada del proceso que hoy se conoce como *descarga cero* donde se llevan a cabo múltiples ciclos de sorción-desorción.

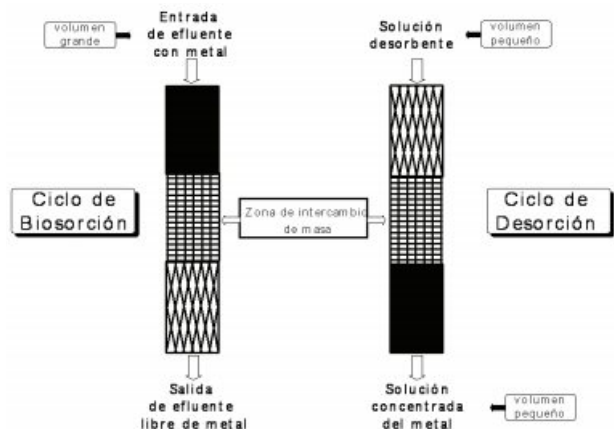


Figura 1. Ciclo sorción-desorción

Por aplicación de un proceso iterativo de *sorción-desorción*, se puede reducir el volumen de desecho y se genera un volumen muy pequeño de sólido; se regenera el biosorbente y se obtiene una solución concentrada del metal, que puede tratarse por co-precipitación o floculación. Así, se minimiza el volumen de sedimento químico y/o biológico a ser desechado, se logra alta eficiencia en la detoxificación de efluentes muy diluidos y no se requieren micronutrientes. Estas ventajas han sido los incentivos primarios para el desarrollo en gran escala de procesos de biosorción con la finalidad de limpiar cuerpos acuíferos contaminados con metales pesados.

Se han analizado varios mecanismos posibles por el cual opera la biosorción y se han realizado estudios sistemáticos de la unión de metales pesados a biomasa,^[19–24] particularmente en algas y hongos. Si bien hay varios procesos desarrollados y comercializados en los '90 ya patentados, (Alga SORBTM^[25] y AMT-BiocclaimTM^[26]), falta comprender los mecanismos intrínsecos del proceso de sorción, sus limitaciones y estandarizar la forma de expresar la capacidad de sorción para comparar los resultados de diferentes fuentes.

¿Qué sorbente es el mejor? No existe una contestación a esta pregunta, hasta que no se especifique ¿a qué concentración residual? La captación de metal por distintas biomazas debe ser comparada en la misma concentración de equilibrio. Se debe trabajar comparando C_f bajas (10mg/L) y C_f altas (200mg/L), siendo C_f la concentración final de equilibrio del

sorbato residual en la solución. La mejor comparación es la que se lleva a cabo bajo las mismas condiciones experimentales tales como pH, temperatura y fuerza iónica.^[27,28]

Fundamentos fisicoquímicos de los procesos de biosorción

Existe evidencia que indicaría que el intercambio iónico es el principal mecanismo de captación del metal por la biomasa. Además, se establecieron vínculos muy fuertes entre la captación de metales por diferentes tipos de biomasa y las uniones de metales por biopolímeros, extraídos a partir de células de organismos vivos.^[29]

Para cumplir los objetivos es necesario cuantificar la capacidad de una dada biomasa para capturar metales pesados de una solución acuosa, lo que implica caracterizar el estado de equilibrio, después de reaccionar la biomasa con la solución del metal. El modelo empleado para describir los resultados obtenidos debe ser capaz de predecir la capacidad del metal para unirse, a cualquier concentración, buscando comprender el mecanismo de biosorción.

La isoterma de adsorción de Langmuir se emplea frecuentemente para cuantificar y comparar la acción de diversos biosorbentes. Para evaluar si el modelo es apropiado se deben analizar los principios fisicoquímicos en los que se basa. La isoterma de Langmuir se desarrolló para evaluar el proceso de adsorción de fases gas-sólido,^[30] con carbón activado, considerando que en la unión a la superficie operan fuerzas electrostáticas o de London-van der Waals y suponiendo que todos los sitios de adsorción poseen igual afinidad por el adsorbato. Empíricamente se extiende para describir relaciones de equilibrio entre fase líquida y fase sólida.

En forma simplificada, el modelo de Langmuir se presenta asumiendo que la adsorción está determinada por la ocupación de los sitios activos en la superficie del sólido S (adsorbente) por parte de un A (adsorbato), para dar el complejo adsorbido SA. Esto se representa por el equilibrio:



La concentración de la especie en la superficie se puede expresar en distintas unidades. Considerando que todos los sitios de la superficie presentan la misma afinidad por el soluto A, la ley de acción de masas correspondiente al proceso puede escribirse:

$$K_{ads} = [SA]/[S][A] = \exp(-\Delta G^{\circ}_{ads}/RT) \quad (2)$$

La concentración total de sitios superficiales, S_T , es:

$$[S_T] = [S] + [SA] \quad (3)$$

De las ecuaciones (2) y (3) se llega a:

$$[SA] = [S_T] (K_{ads}[A]/(1 + K_{ads}[A])) \quad (4)$$

Definiendo la concentración superficial como:

$$\Gamma = [SA]/\text{masa de adsorbente} \quad (5)$$

y

$$\Gamma_{max} = [S_T]/\text{masa de adsorbente} \quad (6)$$

obtenemos:

$$\Gamma = \Gamma_{max} (K_{ads}[A]/(1 + K_{ads}[A])) \quad (7)$$

La ecuación (7) es la ecuación de Langmuir, si bien se pueden llegar a encontrar otras expresiones.

La teoría de la isoterma de Langmuir^[31] requiere que: (a) la adsorción se vea limitada a la formación de una monocapa, o que el número de especies adsorbidas, [SA], no excedan la concentración total de sitios superficiales [S_T], (b) la energía de adsorción sea independiente de la relación [SA]/[S_T] (todos los sitios superficiales tengan la misma energía o presenten igual afinidad por el adsorbato).

Una gráfica de Langmuir típica se presenta en la Figura 2.

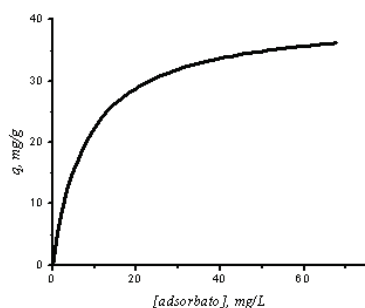


Figura 2. Isoterma de Langmuir.

En los procesos de biosorción, al menos una de estas condiciones no se cumple. La biomasa contiene más de un tipo de grupo funcional que contribuye al proceso, y cada uno posee afinidad diferente por el metal. Además, la relación estequiométrica 1:1 no se cumple, ya que el intercambio iónico suele ser el mecanismo dominante y dos protones se liberan cuando un ion divalente del metal pesado se une al sitio activo. A pesar de esto, la ecuación (7) se emplea para ajustar los datos experimentales, aunque para los estudios de sorción esta ecuación se expresa de la siguiente forma:

$$q = b C_f q_{\max} (1 + b C_f) \quad (8)$$

donde:

q = capacidad de adsorción del soluto (mmol de soluto/gramo de biosorbente), siendo *soluto* el metal pesado o adsorbato.

q_{\max} = capacidad máxima de adsorción del soluto (mmol de soluto/gramo de biosorbente).

C_f = la concentración final de equilibrio del soluto en solución.

En este contexto, el parámetro b no es la verdadera constante de adsorción de Langmuir, sino más bien un parámetro de ajuste. Considerando lo expresado anteriormente, el sistema no cumple las suposiciones del modelo original, y por lo tanto, no puede ser relacionado a la energía libre de Gibbs (2) para una reacción específica. Sin embargo, el parámetro es útil como una medida de la afinidad de biosorción o eficiencia de la biomasa. Una pendiente inicial pronunciada de la isoterma da valores altos de b , que indican una alta afinidad por el adsorbato. Los biosorbentes más buscados son aquellos que presentan q_{\max} y b altos.

Un ejemplo del uso de la ecuación (8) se ilustra en la Figura 3, para la adsorción de Cr(III) con cáscara de naranja. Las condiciones experimentales para 1,45 g de biomaterial fueron: volumen final = 75 mL, pH 4,4, tiempo de contacto 4 horas y $T = 20^\circ\text{C}$. Al variar la $[\text{Cr(III)}]_0$ entre 76,96 y 769,60 mg/L, se determinó un valor de q_{\max} de 39 mg/g, y de b de 0,14 L/mg.^[32]

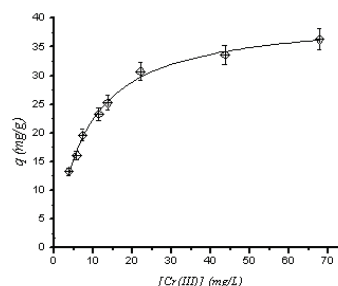


Figura 3. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cr(III) con cáscara de naranja.

Otra isoterma empleada para cuantificar los sistemas de biosorción en equilibrios, es la de Freundlich.^[33] Al igual que la de Langmuir, la magnitud del proceso de adsorción/sorción se determina en función de la concentración de equilibrio del metal en solución, sin mencionar el valor del pH del medio o la presencia de otros iones en el mismo sistema. Esta isoterma, originalmente empírica, se utiliza para interpretar procesos de sorción sobre superficies heterogéneas o superficies con sitios de unión con afinidades variables. Se asume que los sitios de unión más fuertes son ocupados en primera instancia y que la fuerza de unión disminuye a medida que se incrementa el grado de ocupación de los sitios de unión. La isoterma de Freundlich se define con la siguiente expresión:

$$q = k C_f^{1/n} \quad (9)$$

donde k y n son constantes empíricas, relacionándose el valor de k con la máxima capacidad de enlace y n con la afinidad o fuerza del enlace al biomaterial.^[34,35]

Incorporación del concepto de intercambio iónico en la isoterma de Langmuir

Es posible incorporar el concepto de intercambio iónico dentro de la expresión de la ecuación de Langmuir. La constante de intercambio iónico para el enlace de un ion metálico M^+ (para simplificar se considera un ion monovalente), el cual reemplaza a un H^+ en el sitio de coordinación, puede definirse de la siguiente forma:

Considerando Langmuir, donde B^- es la biomasa:



En las ecuaciones (1) - (6) S es la superficie, la cual ahora es reemplazada por la biomasa B

$$BMK^* = \frac{[BM]}{[B^-][M^+]} \text{ y } [B]_t = [B^-] + [BM] \quad (11)$$

Considerando el intercambio iónico:



$$BMK = \frac{[BM][H^+]}{[BH][M^+]} \text{ y } [B]_t = [BH] + [BM] \quad (13)$$

Por lo tanto:

$$BMK^* = \frac{BMK}{[H^+]} \quad (14)$$

El modelo de intercambio iónico supone que todos los sitios a los cuales el ion metálico puede unirse se encuentran inicialmente ocupados, y es una representación más acertada del mecanismo de biosorción activa que la isoterma de Langmuir. Sin embargo, tampoco este modelo describe con

exactitud el fenómeno de biosorción en forma completa. Por ejemplo, la capacidad de intercambio catiónico de la biomasa aumenta con el incremento de pH, mientras que la estequiometría de la reacción varía con el incremento en la concentración del metal. Es lógico pensar, que no puede modelarse en forma simple la unión competitiva de metales y protones, empleando una constante de intercambio iónico metal-protón.

Otros modelos de interacción sorbato-sorbente han sido desarrollados por Dubinin-Radushkevich y Donnan⁹.

Biosorción por acción de biomateriales microbianos de aplicación industrial

Hongos y levaduras

El metal más estudiado en biosorción es el uranio, y los microorganismos son el biomaterial más apto para su captación. El *R. arrhizus*^[36,37] puede captar más de 200 mg U/g biomaterial, y la levadura *S. cerevisiae*,^[38] un biomaterial pobre para procesos de biosorción de otros adsorbatos, captura uranio en grandes cantidades. La biomasa de hongos filamentosos del orden Mucorales constituye un buen material biosorbente de metales pesados, y los sitios de unión se encuentran asociados a la estructura de la pared celular. Tanto *R. arrhizus* como *R. nigricans*, contienen quitosano y quitina en sus paredes celulares, que juegan un rol en la captación de iones uranilo a partir de la solución.^[37-39] Si bien quitina y quitosano eliminan gran número de iones metálicos de efluentes acuosos, como titanio, zirconio, hafnio, mercurio, cobre y uranio; no parecen ser los compuestos coordinantes mayoritarios en la captación de metales por biosorción.^[39]

Aspidia orchidis exhibe excelente capacidad para captar plomo.^[40] Existen varias razones por las que este hongo, frecuentemente empleado en reacciones de transhidroxilación de metilpiridinas^[41] o esteroides,^[42] podría unir metales pesados como son la presencia de: (a) grupos iónicos capaces de coordinar al metal (ácido D-glucurónico, componente del polisacárido lineal (1→4)-β-D-glucuronano y grupos fosfatos); (b) grupos hidroxilos con orientación espacial *cis* en el polisacárido α-D-manano capaces de formar complejos quelatos metálicos; (c) grupos SH, más abundantes en los hongos transformadores de esteroides con niveles elevados de citocromo P₄₅₀, que llevan a cabo las reacciones de transhidroxilación. Se forman enlaces covalentes fuertes Pb-SH (principio de dureza y blandura de Pearson) y (d) polisacáridos como quitina y glucan, los que captan el metal no sólo por los grupos acetamido de la quitina, sino también por la retención de metales en las inter- e intrafibrillas capilares, en ambos.

Penicillium sp no presenta tal diversidad, ya que sus polisacáridos estructurales son glicanos y quitina, que contienen glucosa, galactosa, manosa y algunas veces ácidos orgánicos tales como ácido masónico.^[43,44]

Algas

Algunas algas oceánicas presentaron una asombrosa capacidad para biosorber metales.^[45] Las algas pardas, en particular, son muy propensas a la unión de iones metálicos, probablemente debido a su contenido en polisacáridos.^[46] Según resultados obtenidos,^[47] el proceso de biosorción de metales pesados

tiene dos fases: (a) una rápida reacción superficial, inferior a los 4 s y (b) una captación del metal mucho más lenta, de alrededor de 2 h. La primera fase se atribuye a adsorción superficial, por un proceso de intercambio aniónico con participación de grupos carboxilo de los ácidos urónicos; y la segunda fase a la difusión de iones dentro de las estructuras celulares.

Crist y col.^[48] demostraron que el cobre se adsorbe no sólo por intercambio iónico, sino además por formación de enlaces adicionales de carácter covalente con grupos carboxilo de las pectinas de *Vaucheria sp*. El cobre también se une por procesos de quelación a través de los grupos hidroxilo *cis* de C2 y C3 de α-manano de levadura,^[49] por formación de un complejo insoluble. Es posible que coordinaciones similares se presenten entre grupos hidroxilos *cis* de C2 y C3 en los ácidos urónicos -D-manurónico y L-gulurónico- de polisacáridos de algas. El intercambio iónico en algas no es un proceso simple, ya que poseen al menos dos grupos capaces de llevar a cabo el proceso: los grupos carboxilos de los ácidos urónicos y los grupos sulfatos de los carragenanos, xilanos y galactanos.

Sargassum sp presenta excelentes propiedades en la captación de oro.^[50] *Ascophyllum sp* puede retener cantidades importantes de cobalto,^[51] cadmio,^[52] y plomo,^[53] debido a la presencia de polisacáridos con excelentes propiedades coordinantes.

Los alginatos pertenecen a la familia de los glucuronanos y se encuentran constituidos por uniones β-D-manopiranosiluronato (1→4) y su epímero en C5 α-L-gulopiranosiluronato. Ambos ácidos urónicos se presentan en relaciones variables y diferentes cantidades en muestras de polisacáridos de distintas especies; parámetros que pueden diferir de acuerdo a la edad, estación y origen del alga.^[54,55]

El alga roja *Rhodophyta* posee en su estructura carragenanos, agares, porfiranos, furcellaranos y funoranos entre otros polisacáridos, que son galactanos sulfatados en C2, C4 o C6, con diferentes proporciones de residuos galactosil unidos 1→3 y 1→4.^[56]

Por lo tanto, podemos decir que, los grupos carboxilo de ácidos urónicos y los grupos sulfato, son los principales ligandos responsables de la captación de metales en los procesos de sorción.

Metales de interés en biosorción

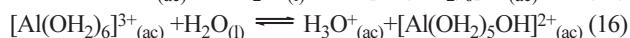
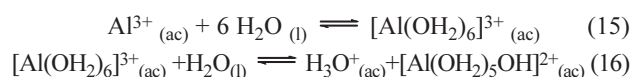
Se pueden clasificar los metales, según el interés y su impacto ambiental, en cuatro categorías: (1) pesados tóxicos, (2) estratégicos, (3) preciosos y (4) radionúclidos. Los metales de las categorías 1 y 4 son los de mayor interés en eliminarse del medio ambiente.^[57] Al considerar el impacto ambiental el conjunto *mercurio, plomo y cadmio*, se encuentra en primer lugar, aunque por la introducción de nuevas tecnologías y *combustibles verdes*, la contaminación por mercurio y plomo ha disminuido notablemente. En cambio, el cadmio se emplea con mayor asiduidad y es un factor contaminante importante y ubicuo.

Además de su toxicidad, interesa cuán representativo es su comportamiento, para generalizar los resultados obtenidos. El zinc, elemento esencial en la activación de enzimas, es tóxico a niveles de 100 - 500 mg/día. El cobre no es tóxico, pero su uso intenso en el medio ambiente llega a preocupar. El cromo hexavalente es extremadamente tóxico, se presenta en forma aniónica, y sus propiedades son diferentes a las de los

cationes metálicas más comunes. Se reduce con facilidad a cromo(III) por métodos químicos o bioquímicos, transformándose en una especie accesible para eliminarse por procesos de biosorción.^[58,59] Algunos radioisótopos necesitan un procedimiento de control individual, su nivel de riesgo depende de su vida media. El uranio es un contaminante nuclear, con un nivel de radiación bajo, y el radio-226 es el más dañino de todos los isótopos de los desechos nucleares. Hay pocos datos de biosorción de radio^[60] y torio.^[61] Los estudios de biosorción de metales preciosos (no contaminantes) buscan su recuperación.

Química de metales en solución

Importa la química en solución de los metales, en particular sus reacciones de hidratación e hidrólisis. Cationes de metales pesados con relación carga/radio grande poseen alta energía de hidratación. La adición de agua (o grupos neutros) al mismo no modifica la carga, pero favorece la deposición del sorbato al aumentar la masa del mismo. La hidrólisis se produce si la acidez del catión es tan grande que provoca ruptura de los enlaces H-O, ionizando el hidrato según:



Se forman productos de hidrólisis multinuclear por procesos de condensación; un dímero puede sufrir hidrólisis adicionales, dando grupos hidroxilo, que originan nuevos puentes, formando polímeros coloidales que precipitan. Estas reacciones cambian la composición química de la solución.

En agua, los óxidos de metales o metaloides se cubren con una superficie de grupos hidroxilo, tal que las partículas del óxido hidroxiladas pueden considerarse oxoácidos u oxo bases poliméricas. La carga de estos óxidos hidratados depende del pH, por lo tanto se debe tener en cuenta la química superficial. El estudio de sorción de metales que tienden a formar microprecipitados insolubles es más complicado, ya que las especies que se pueden determinar no sólo se originan durante el proceso de captación.

En un concepto general, cuando la solución se vuelve eléctricamente neutra, el pH resultante representa el punto isoeléctrico en el cual, la solubilidad de los iones metálicos es muy baja; alcanzándose la mínima solubilidad a valores altos de pH (posiblemente valores superiores al punto isoeléctrico).

Esta situación, favorable a la deposición de sorbatos metálicos, dificulta el estudio de los sitios de unión. La microprecipitación aumenta la inmovilización del metal, aumentando de forma aparente la captación total del biosorbente.

Biosorción de aniones provenientes de metales pesados

La captación de aniones por acción de biomasa es de gran interés desde el punto de vista industrial y ecológico; un ejemplo es la eliminación del anión molibdato (MoO_4^{2-}) por acción de lechos sólidos de quitosano.

Se ha estudiado la eliminación de Cr(VI) por acción de moho de los pantanos,^[62] cabello de la mazorca de maíz,^[63] marlo de maíz,^[64] y alga marrón^[65] con resultados prometedores. El valor óptimo de pH para la eliminación de Cr(VI) para todas estas biomasa se encuentra en el rango de pH de 1,5-2,5. Los estudios con Cr(VI) revelaron que cantidades

considerables del mismo son reducidas a Cr(III) y una parte es captado por la biomasa directamente como Cr(VI). Sharma y Foster^[62] proponen un mecanismo de intercambio aniónico para la sorción de Cr(VI), en el cual los grupos protonados y débilmente básicos de la biomasa captarían al ion HCrO_4^- de la solución intercambiándolos por grupos OH^- . La reducción del Cr(VI) a Cr(III), a valores bajos de pH, se produce debido al efecto que el mismo ejerce sobre el potencial de óxido-reducción de la cupla $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr(III)}$. Dicho mecanismo ha sido confirmado por Sala y col.^[64] en el estudio de materiales lignocelulósicos y pectínicos.

Sin embargo, la comunidad científica avocada a estos estudios, coincide en que se deben realizar más investigaciones para asignar el mecanismo de acción y a su vez, desarrollar modelos matemáticos para el proceso de sorción de aniones. Dado que muchos metales tóxicos, como arsénico, selenio, cromo, molibdeno, vanadio, etc., se presentan bajo forma aniónica, el estudio de biosorción de aniones permanece abierto y se constituye en un gran desafío.

Influencia de la composición del agua de desecho

La factibilidad y aplicabilidad de un proceso de biosorción no depende únicamente de las propiedades del biosorbente, sino también de la composición del agua residual. Las tecnologías emergentes para tratamiento de aguas se basan en el éxito de experiencias de plantas piloto con efluentes industriales específicos. Sólo los efluentes tratados eficientemente se seleccionan para estudios extensivos del proceso.

La mayoría de los efluentes industriales contienen más de un metal tóxico. Por ello, la biosorción en columnas es un proceso de intercambio iónico competitivo, donde varios iones compiten por un número limitado de sitios activos de coordinación del biomaterial. En la práctica, la carga de las columnas debe detenerse cuando la concentración de una de las especies tóxicas en el efluente que sale de la misma excede los valores regulatorios límites. Según la teoría del intercambio iónico, la primera especie que sale es la que posee menor afinidad por la resina de intercambio. Así, el tiempo de servicio de las columnas está determinado por el metal tóxico con menor afinidad por el biomaterial. El tiempo útil de servicio de las columnas puede disminuir si el efluente contiene una especie no tóxica que interfiere con la sorción del metal tóxico. Las especies iónicas de hierro son preocupantes en los procesos de sorción al tratar efluentes mineros. El ion Fe^{2+} puede competir potencialmente con cationes tóxicos por los sitios de unión de la biomasa y el ion Fe^{3+} se encuentra generalmente en forma de sólidos suspendidos, por lo que se requiere una cuidadosa evaluación de los procesos de biosorción, antes de ser aplicados en el tratamiento de aguas provenientes de la explotación de minas. Por lo tanto, se debe establecer la selectividad de los biosorbentes por diferentes metales tóxicos y por el Fe^{2+} . Incluso, se debe analizar el efecto del nivel de los sólidos suspendidos en el proceso de alimentación de la columna.

Un caso especial de contaminación es la de efluentes que contienen una especie tóxica a un nivel relativamente alto, en combinación con uno o más metales a niveles bajos, que pueden considerarse no tóxicos. Ejemplos típicos son los efluentes diluidos de la industria del electroplatinado, originados a partir de un baño de zinc agotado que contiene trazas de Cu^{2+} y Al^{3+} , o efluentes producidos en minas de cobre que

contienen niveles altos de Cu^{2+} y trazas de Cd^{2+} , Ni^{2+} y/o Mn^{2+} . Generalmente, se considera sólo al metal tóxico con alta concentración como objetivo del proceso de eliminación, y es de esperar que la afinidad y concentración de este metal determine la eficiencia del proceso de biosorción. Sin embargo, debido al intercambio iónico competitivo que tiene lugar en la columna, uno (o más) de los metales presentes a nivel de trazas puede exceder el límite aceptable en el efluente de la columna antes de alcanzarse el límite de saturación fijado para el metal de interés; lo que determina que la columna se agote antes de tiempo. (Figura 4 (a)). No obstante, no todos los excedentes en los límites de los metales trazas producen una reducción de la utilidad de la columna. (Figura 4 (b)). Estas figuras, presentan ejemplos de concentraciones metálicas que poseen límites excedentes a la salida de la columna de biosorción, cuando dos iones metálicos están siendo sorbidos. El tiempo en el cual se presenta el límite excedente depende de las afinidades relativas de cada metal por el biosorbente. En este caso se fijó para el ion metálico de interés, de manera arbitraria, una relación de concentraciones crítica de salida de 0,05. En la Figura 4 (a) puede observarse que se reduce la vida útil de la columna ya que rápidamente se excede el límite aceptable para el metal traza, que posee baja sorción en el biomaterial. La superación del límite aceptable del metal 2 a la salida (a tiempo: t_2) se produce antes que para el metal de interés, metal 1, (a tiempo: $t_1 \gg t_2$). La columna ya deja de ser operable a t_2 . Mientras que en la Figura 4 (b) la superación del límite aceptable del metal 2 no interfiere en el tiempo de operación de la columna ($t_2 > t_1$) y la columna puede operarse correctamente por todo el período t_1 .

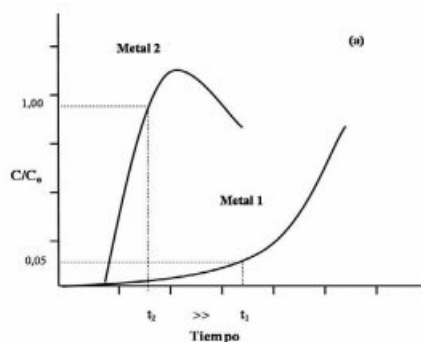


Figura 4a. Tiempo de vida útil de la columna reducido.

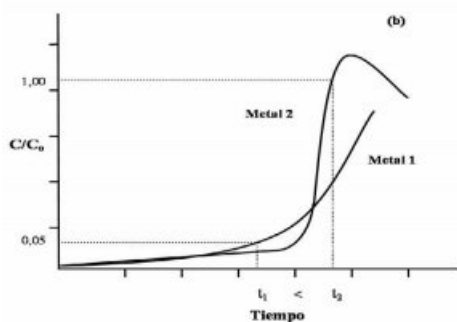


Figura 4b. Tiempo de vida útil de la columna normal.

Conclusiones

La investigación llevada a cabo en las últimas dos décadas ha permitido, en cierto grado, entender mejor la biosorción pasiva de metales por ciertos tipos de biomasa, muy efectivos en la captura de iones metálicos sobre su superficie. Una familia

completa de biosorbentes muy baratos, basados en biomasa natural o de desecho, constituye la base para una nueva tecnología que puede encontrar grandes aplicaciones en los procesos de detoxificación de metales pesados presentes en efluentes de origen industrial. El gran desafío para el campo de la biosorción consiste en seleccionar la biomasa más prometedora para el fin buscado, la que debe ser abundante y sobre todo de muy bajo costo. Esta tarea está muy lejos de haberse completado, aunque experimentalmente se han chequeado un gran número y tipos de biomasas, evaluándose su capacidad de unir iones metálicos en diferentes condiciones, publicándose un gran número de resultados experimentales en la literatura científica.

Se requiere mayor información sobre el proceso de acción de la biosorción para poder determinar la mejor combinación de metales, tipo de biomasa y condiciones medioambientales. Esto representa un desafío para los laboratorios de investigación interdisciplinarios, dado que los estudios son realizados por ingenieros químicos, químicos y biólogos, con el fin de lograr optimizar el proceso de biosorción. Los modelos matemáticos son útiles en este aspecto, porque se constituyen en guías visuales para el diseño experimental y suministran las predicciones para la ejecución del proceso de biosorción en cuestión, bajo diferentes condiciones operativas. Avanzar en la temática de la biosorción significa realizar tanto ciencia básica como aplicada. Por esta razón, se puede concluir que estamos frente a uno de los campos más fascinantes y desafiantes de la biotecnología.

La biosorción es un desafío para cualquier científico ya que requiere la aplicación de principios fundamentales de química orgánica y geoquímica. Los principales objetivos son elucidar los mecanismos de unión metal-biomaterial, determinar la afinidad relativa de los metales pesados por la biomasa y la influencia de variaciones en las condiciones medioambientales. Por último, el objetivo fundamental es la implementación de un programa de remediación exitoso.

Para lograr una visión amplia de la aplicación de las biomasas de bajo valor agregado, empleada para estudios de remediación de aguas contaminadas con iones metálicos, se recomienda la lectura del trabajo de revisión de D. Sud et al.⁶⁶

Bibliografía

- [1] X. S. Wang, Z. Z. Li, C. Sun, *J. Haz. Mat.* **2008**, *153*, 1176–1184.
- [2] S. Schiewer, B. Volesky en *Remediation*; (Ed.: J. J. Valdes), Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, The Netherlands, **2000**; pp. 139–169.
- [3] S. V. Gokhale, K. K. Jyoti, S. S. Lele, *Biotech.* **2008**, *99*, 3600–3608.
- [4] P. Sharma, P. Kumari, M. M. Sirvastava, S. Srivastava, *Biotech.* **2007**, *98*, 474–477.
- [5] V. Sarin, K. K. Pant, *Biotech.* **2006**, *97*, 15–20.
- [6] V. J. P. Vilar, S. C. R. Santos, R. J. E. Martins, C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura; *Biochem. Eng. J.* **2008**, *42*, 276–289.
- [7] J. Yang en *Biosorption of uranium, cadmium on Sargassum seaweed biomass*; Ph. D. Thesis. Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada, **1999**, pp. 150.
- [8] D. Park, Y-S. Yun, H. W. Lee, J. N. Park, *Biotech.* **2008**, *42*, 276–289.

- [9] A. Sari, M. Tuzen, *J. Haz. Mat.* **2008**, *160*, 349–355.
- [10] D. Onyancha, W. Mavura, J. C. Ngila, P. Ongoma, J. Chacha; *J. Haz. Mat.* **2008**, *98*, 661–665.
- [11] A. Baran, E. Biçak, S. H. Baysal, S. Önal; *Biortech.* **2006**, *98*, 661–665.
- [12] G. C. Silva, I. F. Vasconcelos, R. P. de Carvahlo, M. S. S. Dantas, V. S. T. Ciminelli, *Environ. Chem.* **2009**, *6*, 350–356.
- [13] S. Schiewer, S. B. Patil; *Biortech.* **2008**, *99*, 1896–1903.
- [14] D. Kratochvil, B. Volesky en *Biominet Proceedings* (Eds.: L. Lortie, C. Bedard, W. C. Gould, CANMET, Natural Resources Canada, Ottawa, ON, Canada, **1997**, pp. 41–60.
- [15] B. Greene, G. Bedell en *An Introduction to Applied Phycology* (Ed.: I. Akatsuka), SPB Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, **1990**, pp. 137–149.
- [16] T. Jeffers; P. Bennett, R. Corwin, *Biosorption of Metal Contaminants Using Immobilized Biomass-Field Studies. Report of Investigations*, US Bureau of Mines, Salt Lake City, UT, USA, **1993**.
- [17] G. Bedell, D. Darnall en *Biosorption of Heavy Metals* (Ed.: B. Volesky), CRC Press, Boca Raton, **1990**, pp. 313–326.
- [18] L. Yang, J. P. Chen, *Biortech.* **2008**, *99*, 297–307.
- [19] K. Chong, B. Volesky, *Biotechnol. Bioeng.* **1995**, *47*, 451–460.
- [20] D. Sharma, C. Forster, *Water Res.* **1993**, *27*, 1201–1208.
- [21] E. Fourest, B. Volesky, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 277–282.
- [22] Catálogo Rohm and Haas Company.
- [23] T. Jeffers, C. Ferguson, P. Bennet en *Mineral Bioprocessing* (Eds.: R. W. Smith, M. Misra), The Minerals, Metals, and Materials Society, Washington, DC, USA, **1991**, pp. 289–299.
- [24] R. Crist, J. Martin, D. Crist en *Mineral Bioprocessing*; (Eds.: R. Smith, M. Misra), The Minerals, Metals, and Materials Society; Washington, DC, USA, **1991**, pp. 275–287.
- [25] D. Darnall, *Ser. Biol. Proc.* **1991**, *3*, 65–72.
- [26] J. Brierley, C. Brierley, G. Goyak en *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy* (Eds.: R. Lawrence, R. Brannon, H. Ebner), Elsevier; Holanda, **1986**, p 291–304.
- [27] M. Bansal, V. Garg, D. Singh, V. K. Garg, *J. Haz. Mat.* **2009**, *162*, 312–320.
- [28] X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Luo, W. Shao, *Colloids and Surface A.* **2008**, *317*, 512–521.
- [29] L. Macaskie, A. Dean en *Biosorption of Heavy Metals*; (Ed.: B. Volesky), CRC Press; Boca Raton, **1990**, pp. 199–248.
- [30] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, pp. 1361–1403.
- [31] W. Stumm, J. Morgan, *Aquatic chemistry*; Wiley Interscience; New York, **1996**, pp. 1022.
- [32] S. Bellú; *Reducción y estabilización del cromo hipervolante por pectina. Uso de biomateriales en la eliminación de cromo en aguas*; Tesis, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina, **2008**.
- [33] H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **1907**, *57*, 385–470.
- [34] M. Tsezos en *Microbial Mineral Recovery* (Eds.: H. L. Ehrlich, C. L. Brierley), McGraw-Hill Publishing Co: New York, **1990**; pp. 325–340.
- [35] W. Weber en *Adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application* (Ed.: F. L. Slejko), Marcel Dekker, New York, **1985**; pp. 9–17.
- [36] M. Treen-Sears en *Biosorption of the Uranyl Ion by Rhizopus*; M. Eng. Thesis, McGill University, Montreal, Canada, **1981**.
- [37] M. Tsezos en *Biosorption of Uranium and Thorium*, P. D. Thesis, McGill University, Montreal, Canada, **1980**.
- [38] L. Macaskie, A. Dean en *BiohydroMetallurgy: Proceedings of the International Symposium* (Eds.: P. Norris, D. Kelly), Sci. Technol. Letters: Kew, Surrey, U.K., **1988**, pp. 556–557.
- [39] R. Muzzarelli en *Chitin*, Pergamon Press; London, **1972**.
- [40] Z. Holan, B. Volesky; *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, *43*, 1001–1009.
- [41] G. Skryabin, K. Koshcheenko en *Methods in Enzymology* (Ed.: K. Mosbach), Academic Press; New York, **1987**; Vol. 135, pp. 198–216.
- [42] Z. Gai, Z. Gao, B. Peng, X. Yu, *Chem. Abstr.* **1982**, *97*, pp. 90333.
- [43] A. Edwards, C. Ho, *Biotechnol. Bioeng.* **1988**, *32*, 1–7.
- [44] V. Grisaro, D. Chipman, N. Sharon, R. Barkai-Golan, *J. Gen. Microbiol.* **1968**, *51*, 145–150.
- [45] N. Kuyucak, B. Volesky en *Biosorption of Heavy Metals* (Ed.: V. Volesky), CRC Press, Boca Raton, **1990**, pp. 173–198.
- [46] E. Percival, R. McDowell en *Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides*; Academic Press, London, **1967**.
- [47] R. Crist, K. Oberholser, D. Schwartz, J. Marzoff, D. Ryder, D. Crist, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 755–760.
- [48] R. Crist, J. Martin, P. Guptill, J. Eslinger, D. Crist, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 337–342.
- [49] S. Peat, W. Whelan, T. Edwards, *J. Chem. Soc.* **1961**, 29–34.
- [50] B. Volesky, N. Kuyucak, *Biosorbent for Gold*. U.S. Patent 4 769 233, **1988**.
- [51] N. Kuyucak, B. Volesky, *Biotechnol. Bioeng.* **1989**, *33*, 809–814.
- [52] Z. Holan, B. Volesky, I. Prasetyo, *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, *41*, 819–825.
- [53] Holan, Z.; Volesky, B.; *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, *43*, 1001–1009.
- [54] T. A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, *Water Res.* **2004**, *37*, 4311–4330.
- [55] K. Chojnacka, A. Chojnacki, H. Garecka, *Chemosphere.* **2005**, *59*, 75–84.
- [56] T. Stevenson, R. Furneaux, *Carbohydr. Res.* **1991**, *210*, 277–298.
- [57] B. Volesky en *Biosorption of Heavy Metals* (Ed.: B. Volesky), CRC Press, Boca Raton, **1990**; pp. 139–172.
- [58] A. Verma, S. Chakraborty, J. K. Basu, *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *50*, 336–341.
- [59] M. Dukiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb, *Adv. Envir. Res.* **2002**, *6*, 533–540.
- [60] M. Tsezos, B. Volesky, *Biotechnol. Bioeng.* **1981**, *23*, 583–604.
- [61] M. Tsezos, S. Matar, *Talanta* **1986**, *33*, 225.
- [62] D. Sharma, C. Forster, *Water Res.* **1993**, *27*, 1201–1208.
- [63] S. Bosinco, J. Roussy, E. Guibal, P. LeCloirec, *Environ. Technol.* **1996**, *17*, 55–62.
- [64] S. Bellú, S. García, J. González, A. Atria, S. Signorella, L. Sala, *Separ. Sci. and Technol.* **2008**, *43:11*, 3200–3220.
- [65] T. Davies, B. Volesky, A. Mucci, *Water Res.* **2003**, *37*, 4311–4330.
- [66] D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur, *Biortech.* **2008**, *99*, 6017–6027.