

# BIOREMEDIACIÓN DE METALES TÓXICOS EN EFLUENTES MINEROS APLICANDO BIOSORCIÓN

Quím. Jaime A. Flores Vásquez, Blga. Martha Ly,  
Ph. D. Nelson Tapia Huanambal, M. Sc. Holger Maldonado García\*

## RESUMEN

La bioremediación es uno de los métodos para eliminar los contaminantes metálicos de los efluentes mineros. Su aplicación provee una ventaja técnica y económica frente a otros como el intercambio iónico o el uso de membranas. En la bioacumulación, técnica de la bioremediación, las especies metálicas se incorporan en el interior de las células de microorganismos; su inconveniencia radica en la necesidad de preparar cultivos y condiciones especiales para mantener las biomásas. En cambio la biosorción utiliza polímeros naturales, llamados biopolímeros; las características funcionales de estas macromoléculas les confieren la capacidad de absorber bajo condiciones predeterminadas, especies metálicas diversas, algunos son derivados de algas como los alginatos, poliamidas de cabellos, colágeno de tejidos óseos o quitina y quitosano provenientes del caparazón de crustáceos. El quitosano en particular se obtiene de la quitina, biopolímero más abundante después de la celulosa, su fuente principal es la industria alimenticia de langostinos, camarones, cangrejos, etc. La bioremediación por biosorción en el caso del quitosano es una técnica limpia a partir de materiales de desecho industrial. En el Perú la fuente principal son los desechos de la industria langostinera en nuestra costa norte.

Palabras clave: Bioremediación, bioacumulación, biosorción, biopolímero, quitosano.

## ABSTRACT

Bioremediation is one of the methods to eliminate metallic pollutants from leach mining. Its use provide technical and economical advantages compared to ionic exchange or membranes. In bioaccumulation, a type of bioremediation, metal ions are incorporated into microorganism cells, its inconvenient is necessity to prepare cultures media and special conditions to mantain biomass. On the other hand, biosorption uses natural polymers, called biopolymers; functional features of these macromolecules give them metallic adsorption capacity in predetermined conditions; some of them are algae derivatives like alginates, poliamides from hair, collagen from bond tissues or chitin and chitosan extracted from crustaceous shells. Specially chitosan could be obtained from chitin, second most abundant biopolymer in nature next to cellulose, its main source is food industry of prawn, shrimp, crab and similar. Bioremediation by biosorption in chitosan case is a clean process from waste industrial materials. In Peru the main source are wastes from prawn industry in our north sea coast.

**Keywords:** Bioremediation, bioaccumulation, biosorption, biopolymer, chitosan.

## **I. INTRODUCCIÓN**

La constante y creciente actividad minera en el Perú de los últimos años no sólo genera el importante beneficio de divisas y el desarrollo tecnológico de esta actividad productiva, los procesos mineros además producen contaminación en los recursos hídricos a donde se derivan sus relaves.

La bioremediación por biosorción ha demostrado ser parte de las nuevas tecnologías limpias y económicamente viables para aliviar este problema, considerando la biodiversidad de un país como el Perú es necesario investigar la variedad de biomásas naturales y las provenientes de nuestra industria como fuente de materiales aplicables en procesos de biosorción.

Hemos podido condensar un esquema que identificamos como necesario para desarrollar un proyecto de biosorción, que al igual que los conceptos más importantes del tema es expuesto en el siguiente artículo.

## **II. ANTECEDENTES**

Desde hace varias décadas se estudian y desarrollan métodos para aliviar la contaminación que producen los metales tóxicos de la industria minero metalúrgica, así se dispone de métodos electroquímicos, técnicas de precipitación, membranas semipermeables, resinas de intercambio iónico, entre otras; si bien cada técnica es efectiva para una situación particular, el problema de aplicar procesos complicados y económicamente poco convenientes ha orientado la búsqueda de métodos más baratos y de fácil aplicación.

Los primeros estudios se enfocaron en el uso de microorganismos por la capacidad natural de las células de absorber especies metálicas como sodio, potasio y calcio, sin embargo los problemas asociados al manejo de los cultivos y los resultados de las investigaciones en los mecanismos de absorción derivaron en el uso de biomásas secas. En la absorción microbiana, llamada bioacumulación, las especies metálicas son efectivamente retenidas al interactuar con las organelas como fosfatos, proteínas y lípidos en el citoplasma celular compitiendo con los iones sodio, potasio y calcio en los mecanismos biológicos; sus posibilidades de desarrollar una mayor capacidad absorbente depende del tipo de microorganismo y su etapa de crecimiento.

Una característica química importante de las paredes celulares es que poseen igualmente grupos funcionales; las técnicas analíticas nos muestran que en ellas están presentes polímeros sustituidos con grupos aminos, amidos, carboxílicos, hidroxílicos, fosfatos. Una vez que la biomasa obtenida principalmente de los desechos de las industrias que realizan procesos de fermentación ha sido secada, el residuo se convierte en un adsorbente eficaz en la remoción de especies metálicas desde efluentes. Este proceso se denomina bioadsorción; igual que en la bioacumulación el tipo de micro-organismo determina los biopolímeros presentes en la biomasa seca y asimismo la concentración de los grupos funcionales disponibles como sitios de adsorción. Este conocimiento ha permitido que otras investigaciones se orienten al uso directo de los biopolímeros, desarrollando aún más la biosorción como técnica de bioremediación de metales tóxicos desde efluentes mineros.

## BIOREMEDIACIÓN

Se define como los procesos de eliminación de metales tóxicos desde los efluentes mineros, utilizando para lograr este objetivo materiales de origen biológico.

La bioremediación es parte de las tecnologías de remediación consideradas limpias, no contaminantes, otras son la fotólisis y sonólisis.

Los procesos pueden clasificarse según el tipo y estado de material biológico que se utilice, en este caso se definen dos técnicas diferenciadas:

## BIOCUMULACIÓN

Se basa en la absorción (sorción al interior) de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas; varios estudios incluyen el uso de bacterias Gram+, Gram-, algas marinas, etc.



## BIOADSORCIÓN

Es el proceso de adsorción (sorción de superficie) que se realiza sobre biomasa seca, a partir de residuos de cultivos de fermentación o de derivados de organismos animales y vegetales.

Las biomasa fúngica residual de los procesos de enzimas son útiles en la biosorción de uranio<sup>1</sup>, las algas secas en la biosorción de cadmio<sup>2</sup>, quitina y quitosano, extraído de la caparazón de crustáceos por ejemplo, desde residuos de la industria de langostinos biosorben una serie de metales; además son útiles la celulosa de variedad de vegetales, colágeno de tejidos óseos<sup>3</sup>, etc.



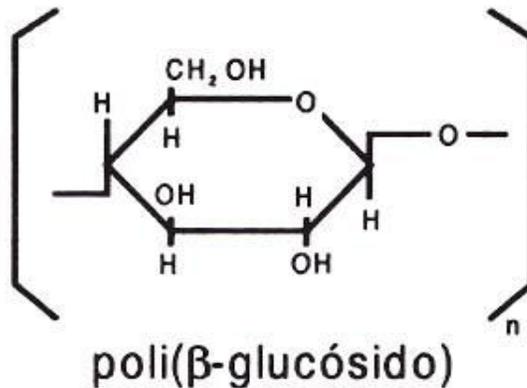
## BIOPOLÍMEROS

Los polímeros de origen biológico, llamados biopolímeros, son especies químicas de alto peso molecular, gran tamaño y forma predominantemente alargada que forman parte de las paredes celulares de células animales y vegetales así como de exoesqueletos (esqueleto exterior) de invertebrados y endoesqueletos (esqueleto interior) de vertebrados.

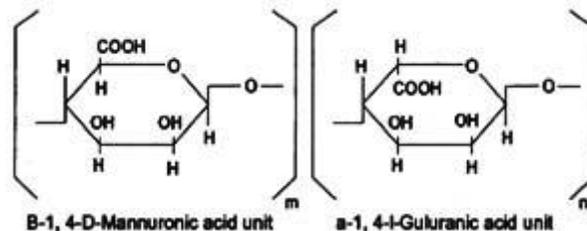
Son los principales responsables de la capacidad biosorbente de las biomazas; un biopolímero utilizado como adsorbente se denomina bioadsorbente.

Pueden ser de origen vegetal:

La variedad de vegetales contiene celulosa, biopolímero más abundante en la naturaleza cuya unidad monomérica es la glucosa.

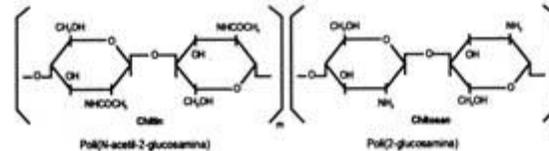


En las algas los principales bioadsorbentes son los alginatos, formados de cadenas que incluyen al ácido manurónico y glucurónico como monómeros<sup>4</sup>.

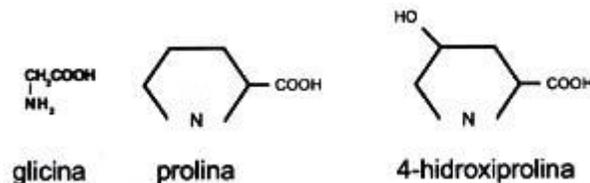


O de origen animal:

El endoesqueleto de invertebrados contiene en promedio 20% de quitina, segundo biopolímero más abundante después de la celulosa, formado de N-acetil-2-glucosamina, del cual se deriva el quitosano, compuesto de 2-glucosamina, de mayor eficiencia en biosorción de metales<sup>5</sup>.



Igualmente en el caso de los vertebrados, sus células óseas contienen principalmente el biopolímero colágeno formado de los aminoácidos glicina junto a las llamadas prolina.



### III. LA BIOSORCIÓN EN EL PRESENTE SIGLO

El objetivo de la biosorción se centra en dos necesidades que surgen de las actividades mineras:

- Proteger el medio ambiente de los metales tóxicos contenidos en los efluentes líquidos, removiéndolos de los relaves mineros previo a su evacuación (Removal).
- Recuperar los metales perdidos en los procesos mineros (Recovery).

Estos objetivos los sustentan razones de orden legal, social y productivo:

- Leyes estrictas que regulan las descargas de metales, aplicadas en los países industrializados.
- La toxicidad de los denominados metales pesados confirma su impacto sobre el medio ambiente y la salud de las poblaciones.

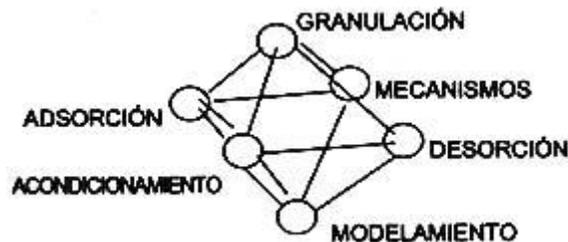
- Las actuales prácticas tecnológicas resultan en muchos casos inadecuadas por su complejidad y económicamente no viables.

En estas circunstancias la búsqueda de tecnologías para la remoción y recuperación metálica se orienta por criterios de eficiencia y bajo costo; la ventaja de la biosorción está en que cumple con estos requisitos:

- Es una tecnología limpia; utiliza materiales naturales o los residuos de la industria (utilizando productos crudos, no sintéticos)
- Es al mismo tiempo una técnica de fácil implementación.
- El proceso de biosorción provee un rendimiento comparable al competidor comercial más cercano: las resinas sintéticas de intercambio iónico<sup>11</sup>. El precio de un bioadsorbente está en el orden de 1/10 del precio de una resina de intercambio

#### IV. ÁREAS DE ESTUDIO EN UN PROYECTO DE BIOSORCIÓN

Si bien la técnica es de fácil aplicación y eficiente para lograr sus objetivos es necesario desarrollar las mejores condiciones del adsorbente para optimizar su eficiencia de acuerdo a las necesidades particulares del medio en que ha de aplicarse, para ello la investigación previa debe seguir un estudio disciplinado en las siguientes áreas:

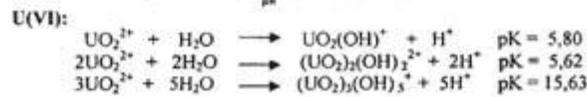
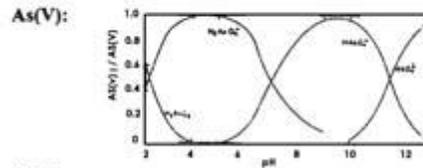
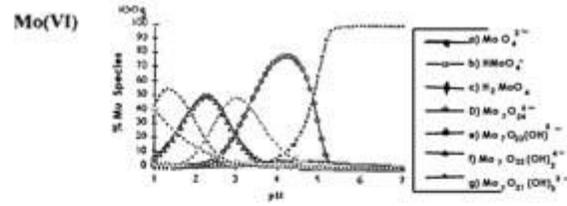


##### ACONDICIONAMIENTO

En esta etapa se establecen condiciones iniciales para las pruebas de biosorción; se requiere el conocimiento previo de:

- la química en solución de las especies metálicas<sup>1,7,8</sup>
- las características fisicoquímicas del adsorbente y el estudio de:
- el pH óptimo de la biosorción<sup>9</sup> y
- la temperatura adecuada

## QUÍMICA DE M<sup>n+</sup> SEGÚN pH



## EFEECTO DEL pH

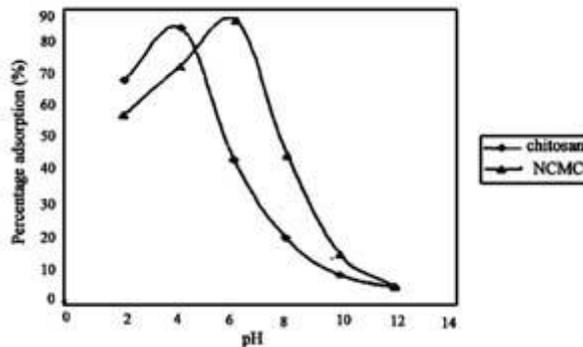


Figure 2. Effect of pH for the Au 3+ adsorption on chitosan and NCMC

## ADSORCIÓN

Es la primera parte del proceso de biosorción, en el cual se evalúan las condiciones predeterminadas en el acondicionamiento para remover las especies metálicas del efluente; su eficiencia garantiza cumplir con las normas legales.

Establecidos el pH y T adecuados, sus principales parámetros de estudio son:

- Las concentraciones del bioadsorbente y la especie metálica en solución.

Realizadas las pruebas a varias concentraciones, debe proveer :

- La capacidad máxima de adsorción y el tiempo adecuado para el proceso.

## DESORCIÓN

La segunda parte del proceso tiene como objetivo principal mantener su bajo costo, la mayor recuperación de metales y la eficiencia del adsorbente; sus principales características son:

- Uso de soluciones adecuadas de elución, mediante el estudio de las afinidades del metal por el adsorbente.
- Proveer un máximo de ciclos de uso para el adsorbente: biosorción-regeneración.
- Su evaluación se realiza por el parámetro RC, relación de concentración.

<b>RC=</b>	cc de metal eluado (recuperado)
	cc inicial contaminante

## MECANISMOS

Describen cómo se enlaza el metal al adsorbente; se postulan dos principales:

- Quimisorción: incluye el intercambio iónico, coordinación, quelatación; e involucra altas energías de enlace entre el adsorbente y la especie metálica.
- Fisorción: mediante interacciones débiles de tipo dipolar, o por atrapamiento en tamices moleculares.

La complejidad de los biomateriales (serie de La complejidad de los biomateriales (serie de grupos funcionales) puede generar mecanismos simultáneos de quimisorción/fisorción, estos se verifican en las curvas dinámicas y de equilibrio.

Los objetivos de los mecanismos son:

- Manipular las propiedades de la biomasa y optimizar el proceso a nivel molecular
- Desarrollar materiales análogos y activar materiales potenciales

## MODELAMIENTO

Nos permite evaluar y describir por ecuaciones matemáticas el proceso de biosorción; los modelos desarrollados indican las condiciones óptimas y además predicen condiciones en el rango de las pruebas realizadas, se describen dos aspectos principales de la biosorción:

- El equilibrio mediante las isotermas de adsorción; una isoterma es una relación entre la cantidad de metal adsorbido y la concentración de metal remanente en solución (q y c), son modelos clásicos de adsorción los de Freundlich, Langmuir, BET pero pueden desarrollarse otros o combinación de estos modelos clásicos



Freundlich:  $q = k \cdot c^{1/n}$  Langmuir:  $q = \frac{q_m \cdot bc}{1 + bc}$

- La cinética o dinámica de la biosorción corresponde al estudio de la cantidad que se adsorbe en el tiempo (q y t), dependiendo del tipo de adsorbente tiende a ser el desarrollo más complicado.

## GRANULACIÓN

Determina la eficiencia del proceso desde el acondicionamiento del adsorbente, la condición física del adsorbente en tamaño o porosidad permite un área efectiva para la adsorción, si la adsorción es solamente superficial, los tamaños más pequeños de partícula proveerán mayor área adsorbente, sin embargo es importante que el tamaño se adecúe al sistema, en una columna de flujo continuo, partículas muy pequeñas limitan el flujo del efluente, asimismo partículas muy grandes no proveen un contacto adecuado entre las especies metálicas y los sitios de sorción (Fig. 1 y 2)

Un adsorbente de interés para el Perú es el biopolímero quitosano. Su mayor disponibilidad son los residuos de la industria alimenticia que procesa langostinos, lo hacen un material potencial importante, su estudio y aplicación en bioremediación permitirán una alternativa viable para aliviar la contaminación de especies metálicas en efluentes mineros. Este biopolímero se obtiene a partir de la quitina, biopolímero original que unido a proteínas y sales minerales forma un material compuesto (composite) biológico en las caparazones de crustáceos<sup>5</sup>, la extracción de quitina incluye pasos previos de separación de la cáscara del crustáceo, secado, molienda, desproteinización con medio alcalino en caliente y desmineralización en medio ácido; obtenida la quitina, el paso ulterior de desacetilación con álcali fuertemente concentrado y temperatura provee el quitosano.

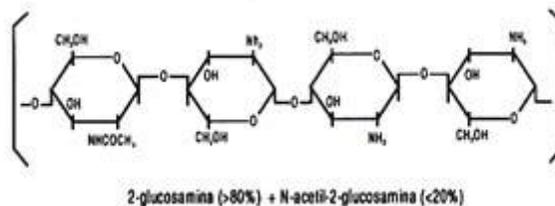
Crustáceo → Separación de cáscara → Secado

→ Molienda → Desproteización

→ Desmineralización → QUITINA

→ Desacetilación → QUITOSANO

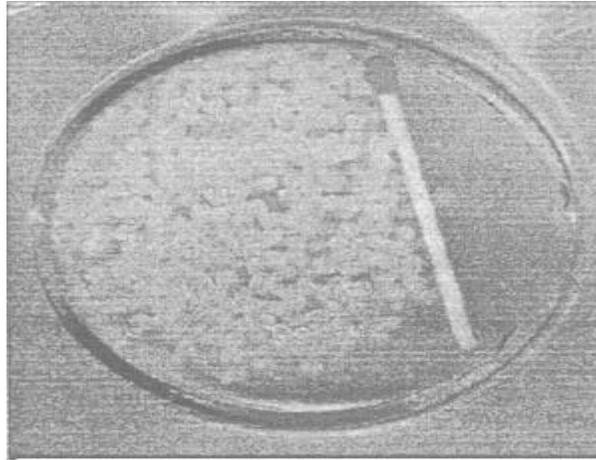
La desacetilación genera una estructura química con predominio del monómero 2-glucosamina:



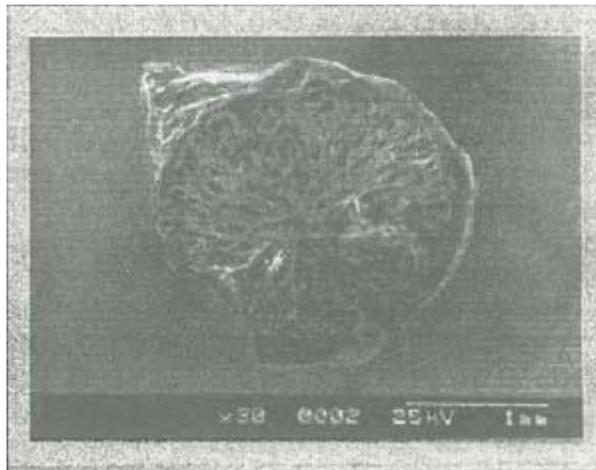
Las investigaciones en biosorción son múltiples y se han hecho efectivas, por ejemplo, en las zonas mineras de Allés en Francia para recuperación de uranio desde sus relaves.

La granulación en el caso del quitosano incluye presentaciones en forma de escamas, polvo e igualmente microperlas en gránulos de diámetro en el orden de décimas y unidades de mm, además de modificaciones físicas que se complementan en tamaño y porosidad<sup>7</sup>.

Finalmente, las más avanzadas investigaciones han desarrollado biopolímeros derivados del quitosano con modificaciones químicas que le confieren mayor resistencia química, e incrementan su capacidad de adsorción y selectividad metálica<sup>10</sup>.



**Fig. N° 1**



**Fig. N° 2**

## **V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

– La bioremediación por biosorción es útil en la eliminación de metales, contenidos en efluentes mineros, por ser una técnica limpia y económicamente favorable.

– Los proyectos de investigación en biosorción incluyen el estudio de varias áreas del proceso que tienen como finalidad determinar las condiciones más favorables para el sistema bioadsorbente-especie metálica.

– En el Perú el biopolímero quitosano es un adsorbente natural proveniente de los desechos industriales, adecuado para su uso en biosorción metálica.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Guibal, E.; Roulph, C.; Le Cloirec, P. "Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor Miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake". En: *Water Research*, Vol. 26, N° 8, 1992, pp. 1139-1145.
2. Holan, Z.R.; Volesky, B; Prasetyo, I. "Biosorption of cadmium by Biomass of Marine Algae". *Biotechnology and bio-engineering*, Vol. 41, N° 8, 1993, pp. 819-825.
3. Knaebel, K. "For your next separation consider adsorption". En: *Chemical engineering*, Vol. 102, N° 11, 1995, pp. 92-102.
4. Kawamura, S. "Effectiveness of Natural Polyelectrolytes in water treatment". *Journal of American Water Works Association*, October, 1991, pp. 88-91.
5. Macosay, J.; Nakamatsu, J. "Quitina y Quitosano". En: *Revista de química, PUCP*, Vol II, 1998, pp. 43-52.
6. Volesky, B. "Biosorption for the next century". 1999. *International Biohydrometallurgy Symposium*, El Escorial, Spain, June 20-23.
7. Bosinco, S; Guibal, E.; Roussy, J; Le Cloirec, P. "Adsorption of hexavalent Chromium on Chitosan beads: sorption isotherms and kinetics". 1996, *Third International conference on minerals Bioprocessing and Biorecovery/Bioremediation in Mining*, Big Sky, Montana, USA, August 25-30.
8. Namasivayam, Ch.; Senthilkumar, S.; "Removal of Arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies". 1998, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 37, pp. 4816-4822.
9. Wan Ngah, W.S.; Liang, K.H.; "Adsorption of Gold (III) ions onto Chitosan and N-Carboxymethyl Chitosan: Equilibrium Studies". 1999, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, pp 1401-1414.
10. Inoue, K.; Ohto, K.; Yoshizuka, K. "Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified Chitosan". En: *Analytica Chimica Acta*, Vol. 338, Iss. 1-2, 1999, pp. 209-218.
11. Wan Ngah, W.S; Isa, I.M.; "Comparison Study of Copper Ion Adsorption on chitosan, Dowex A-1 and Zerolit 225". 1998, *Journal of applied Polymer Science*, Vol. 67, Iss 6, pp. 1067-1070.