

ESTUDIO DE LA BIOSORCIÓN DEL Cu(II) POR GRÁNULOS DEL BIOPOLÍMERO DE ALGINATO DE CALCIO

* Nelson Tapia H., Juserine Oliveira M., Alejandro Yarango R., Nora Rojas P.

Departamento de Físicoquímica de la Facultad de Química e Ing. Química de la UNMSM.

*Departamento de Química de la Universidad Peruana Cayetano Heredia.

Resumen: Se han obtenido perlas secas de alginato de calcio de 1mm de diámetro. El pH óptimo para la biosorción de Cu(II) se encuentra entre 4,5 y 5. Del estudio de la cinética de biosorción, se determinó que el equilibrio termodinámico se alcanza después de las 24 h. Los datos obtenidos se ajustan muy bien con el modelo de Langmuir, y se demuestra que la máxima capacidad de biosorción es $Q_{\max} = 80.6$ mg/g.

Palabras Claves: Cobre (II), Biosorción, Cinética, Alginato de Calcio.

Abstract: It has been obtained dry bead of calcium alginate of 1mm diameter. The optimum pH for biosorption of Cu(II) lie between 4,5 and 5. From the study of the kinetics of biosorption was determined that the thermodynamic equilibrium was reached after 24 h. The equilibrium data fitted well with the Langmuir model and showed the maximum sorption capacity $Q_{\max} = 80.6$ mg/g

Keywords: Cooper (II), biosorption, kinetics, calcium alginate.

INTRODUCCIÓN

La necesidad de reducir la concentración de iones de metales pesados presentes en los efluentes industriales por debajo de los niveles exigidos por la legislación, ha conducido al desarrollo de diversos métodos, tales como precipitación diferencial, intercambio iónico, extracción, ósmosis inversa, biosorción, biorremediación, etc. De todos estos métodos, la biosorción está demostrando hoy en día ser un método eficiente para la remoción de iones de metales pesados a partir de efluentes industriales de baja concentración¹⁻¹⁴.

Para llevar a cabo el proceso de biosorción, se utiliza biomasa muerta (algas, hongos, bacteria, restos de vegetales, etc.), la cual se encuentra en gran abundancia en la naturaleza, y el proceso de su transformación en biosorbentes no es muy costoso. Por este motivo, y por su gran capacidad de remoción de iones de metales pesados a partir de efluentes industriales, la biosorción tiene

muchas ventajas con respecto a otras técnicas tradicionales de separación de metales.

En el presente trabajo se ha investigado la biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio de 1mm de diámetro. El alginato es un biopolímero que se encuentra en gran abundancia en la naturaleza y se extrae como producto industrial a partir de algas pardas (*Lessonia trabeculata*, *Lessonia nigrescens*, *macrocystis*, etc.)

MATERIALES Y MÉTODOS

Las sales usadas en la preparación de las soluciones fueron de grado analítico: CuCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. El pH de las soluciones se ajustó usando NaOH y HCl(ac) grado reactivo y QP respectivamente. Las muestras obtenidas después del proceso de biosorción se conservaron en HNO_3 (1%), y para analizar las muestras por el método espectrofotométrico, se complejizó con NH_3 utilizando una solución de NH_4OH 30% w/v.

Preparación de las perlas de alginato de calcio

Para la preparación de las perlas de alginato de calcio, se utilizó alginato de sodio de alto peso molecular (sigma chemical Co). El hidrogel de alginato de sodio al 3% se preparó mediante la disolución de este compuesto en agua desionizada a 80 °C. Las perlas de alginato de calcio se obtuvieron por el proceso de goteo, con una jeringa de 1 mm de diámetro interno, de la solución anterior sobre una solución a 0,1721 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, que se encontraba en agitación constante en un agitador magnético a 300 rpm. Las perlas se forman gracias al proceso de gelificación brusca, debido a la formación del alginato de calcio, el cual es insoluble en un medio acuoso.

Proceso de biosorción

a) Efecto del pH en la biosorción de Cu(II)

Para determinar el efecto del pH en la biosorción de Cu(II) se preparó una solución de Cu(II) de 1000 mg/L. A partir de esta solución, se prepararon 5 soluciones de Cu(II) de 300 mg/L. El pH de estas soluciones se ajustaron secuencialmente a 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 y 6,0. De las soluciones anteriores, se tomaron 50 ml y se colocaron en cinco erlenmeyers, a los cuales se agregó 0,4 g de perlas de alginato de calcio. Los erlenmeyers se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 h, a 1900 rpm. Finalizando el proceso, el biosorbente se separó mediante filtración y se midió el pH final de la solución. La concentración de Cu(II) en las muestras, antes y después del proceso de biosorción, se midió por el método espectrofotométrico ($\lambda = 615\text{nm}$) utilizando NH_4OH al 30%, el cual forma un complejo azul con el Cu(II), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

b) Cinética del proceso de biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio

Para el estudio de la cinética de biosorción, se preparó un litro de una solución de 300 mg/L de Cu(II) ajustando el pH a 5. La solución se colocó en un agitador magnético a

700 rpm y se agregó 5 g de perlas de alginato de calcio. Para determinar la variación de la concentración de Cu(II) con respecto al tiempo, se extrajeron periódicamente 10 ml de la solución. La concentración de Cu(II) en las muestras se analizó por el método espectrofotométrico.

c) Biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio en función del peso del biosorbente a diferentes concentraciones iniciales de Cu(II)

Estos experimentos permiten determinar el peso óptimo del biosorbente para realizar el proceso de biosorción. Con este fin se prepararon diferentes soluciones de Cu(II) de 500 mL, cuyas concentraciones fueron 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L y 600 mg/L. El pH inicial de las soluciones se ajustó a 5. De cada una de las soluciones anteriores, se tomaron seis muestras de 50 ml y se colocaron en erlenmeyers, a los cuales en forma secuencial se agregaron las masas siguientes de biosorbente: 0,1g, 0,15 g, 0,25 g, 0,33 g, 0,5 g y 0,67 g, siendo el total de muestras de 24. Los erlenmeyers con las muestras se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 horas a 1900 rpm y a la temperatura de 23 ± 1 °C. Finalizando el proceso de biosorción, el biosorbente se separó mediante filtración y se midió el pH final de cada una de las muestras. La concentración de Cu(II), antes y después del proceso de biosorción, se midió por el método espectrofotométrico.

d) Biosorción de Cu(II) en función de la concentración en equilibrio a un peso fijo de biosorbente

Basados en esta investigación, se determina la isoterma de biosorción del Cu(II), y con ayuda de la forma lineal de la ecuación de Langmuir, se puede determinar la cantidad máxima Q_{max} de Cu(II) retenida por 1 g de biosorbente y la constante de equilibrio de biosorción b a través de la ecuación:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{Q_{\text{max}}} \times \frac{1}{bC_{\text{eq}}} \quad (1)$$

donde q es la cantidad de Cu(II) retenida por una determinada masa de biosorbente y se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$q = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad (2)$$

Donde C_i es la concentración inicial; C_{eq} , la concentración correspondiente al equilibrio (después de 24 h); V , el volumen de la solución tomada para el proceso de biosorción, y m es la masa del biosorbente.

Para obtener la isoterma de biosorción, se prepararon seis soluciones de Cu(II) de 500 ml, cuyas concentraciones fueron: 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L, 500 mg/L, 600 mg/L y 800 mg/L. El pH inicial de estas soluciones se ajustó a 5. De cada solución, se tomó una muestra de 50 mL y se colocó en forma secuencial en seis erlenmeyers y a cada erlenmeyer se agregó 0,25 g de perlas de alginato de calcio. Los erlenmeyers con las muestras se colocaron en un agitador rotatorio a 1900 rpm durante 24 h. Después del citado tiempo, el biosorbente se separó por filtración y se midió el pH final de las soluciones que quedan después del proceso de filtración. La concentración de Cu(II), antes y después del proceso de biosorción, se determinó por el método espectrofotométrico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH en la biosorción de Cu(II)

Estudios preliminares demuestran que los iones de metales pesados en dependencia del pH de la solución pueden formar iones complejos de carga negativa o positiva, o pueden encontrarse como iones libres. Cuando se encuentran como iones libres, es más fácil que se unan a los centros de adsorción o se difundan a la parte interna de los biosorbentes. Por esta razón el pH de la solución afecta fuertemente al proceso de biosorción.

En la figura 1 se muestra el efecto del pH de la solución en el proceso de la biosorción de

Cu(II) por perlas secas de alginato de calcio. De la citada figura, se deduce que el pH óptimo para la biosorción de Cu(II) se encuentra en el rango de 4,5 a 5. Precisamente, en este rango de pp., el Cu(II) se encuentra como ion y, por lo tanto, es más fácil que se una a los centros activos de biosorción, que se encuentran en la superficie y en la parte interna de las perlas de alginato de calcio.

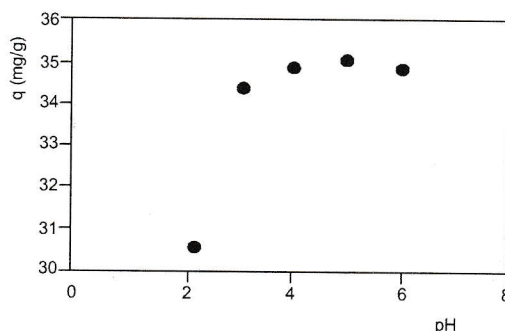


Figura N.º 1: Efecto del pH en la biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio de tamaño de partícula de 1mm, concentración inicial de Cu(II) 300 mg/L, agitación 24 h a 1900 rpm, masa de adsorbente 0.4 gramos, volumen de solución 0,05L.

Cinética del proceso de biosorción de Cu(II)

El estudio de la cinética del proceso de biosorción permite determinar la velocidad del proceso de unión de los iones de Cu(II) a los centros de adsorción y el tiempo en que el sistema alcanza el estado de equilibrio de biosorción.

Los resultados experimentales de la cinética de biosorción de Cu(II) se muestran en la figura 2. De la gráfica correspondiente a la concentración de Cu(II) versus el tiempo, se determinó que el sistema alcanza el equilibrio de biosorción después de 24 horas del tiempo inicial, lográndose un porcentaje de remoción de Cu(II) de 87,79%,

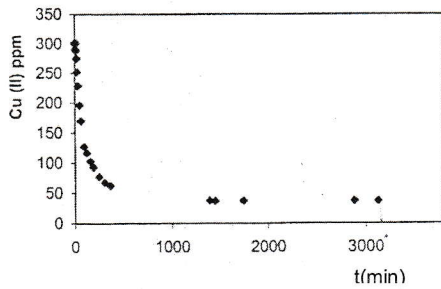


Figura 2: Cinética del proceso de biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio.

Biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio en función del peso de biosorbente

Estos experimentos permiten determinar el peso óptimo de biosorbente que es necesario tomar para realizar el proceso de biosorción a partir de un volumen determinado de solución.

En la figura 3 se muestran diferentes isotermas para diferentes concentraciones iniciales en función del peso del biosorbente. De la comparación de las citadas isotermas, se deduce que el peso óptimo de biosorbente es 0,25 g para 50 mL de solución, o 5 g para un litro de solución.

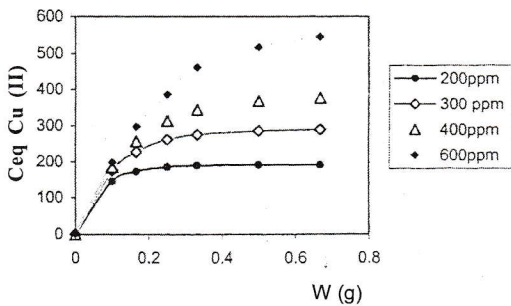


Figura 3: Isoterma de biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio en función de la masa del adsorbente W.

Biosorción de Cu(II) en función de la concentración de la solución en el equilibrio

En la figura 4 se encuentra la isoterma de biosorción, obtenida a un pH = 5,02, utilizando 0,25 g de biosorbente y diferentes concentraciones iniciales de Cu(II). La isoterma, por su forma, se parece a la isoterma de absorción de Langmuir. Por esta razón, para el tratamiento de los datos experimentales, se utilizó la forma lineal de la ecuación de Langmuir, la cual se muestra en la figura 5. Del análisis del citado tratamiento, se ha obtenido que la máxima capacidad de biosorción de Cu(II) es $Q_{max} = 80,6 \text{ mg/g}$ y el valor de la constante b es $b = 0,063$, lo cual indica que hay una gran afinidad entre el Cu(II) con los centros activos de biosorción, que se encuentran en las perlas de alginato de calcio.

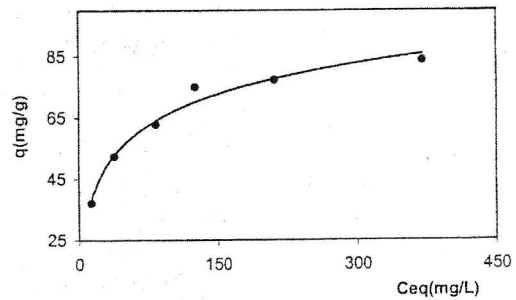


Figura 4: Isoterma de biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio, $m = 0,25 \text{ g}$, $\text{pH} = 5$; tiempo de agitación 24 h a 1900 rpm

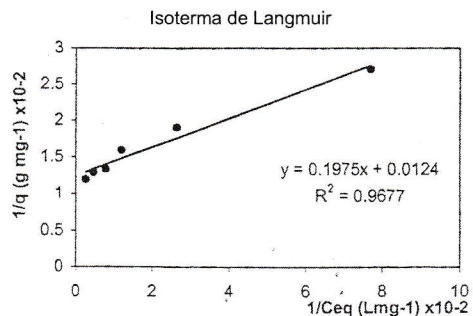


Figura 5: Isoterma de biosorción de Cu(II) por perlas de alginato de calcio según la ecuación lineal de Langmuir.

CONCLUSIONES

- a) Utilizando la propiedad del alginato de calcio de ser insoluble en agua, se han obtenido perlas esféricas de alginato de calcio húmedas de 3,5 mm y secas de 1 mm de diámetro.
- b) Se ha determinado que el pH óptimo para llevar a cabo el proceso de biosorción se encuentra en el rango entre 4,5 a 5.
- c) De los datos experimentales del proceso de biosorción de Cu(II) con respecto a la masa del biosorbente, se ha determinado que el peso óptimo de biosorbente es 2,5 g para 50 ml o 5 g para un litro de solución.
- d) Del tratamiento de los datos experimentales con ayuda de la ecuación de Langmuir, se ha obtenido que $Q_{\max} = 80,6 \text{ mg/g}$ y $b = 0,063$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Matheickal, J. E., Qiming Yu and Woodburn G.M., "Biosorption of Cadmium (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Marine Alga *Durvillaea Potatorum*. *Wat. Res*, Vol. 33, Nº 2, p.335-342. (1999)
- [2] N. Mameir, N. Boodries, L. Addour. "Batch Zinc Biosorption by a bacterial no living streptomyces ribosuss biomass", *Wat res* Vol. 33, N6, 1347-1354, (1999).
- [3] Ruey-Shin Juang, Gen-Chin Wu and Ru-Ling Tseng. Adsorption removal of copper (II) using chitosan from simulated rinse solutions containing chelating agents. *Wat Res*. Vol. 33, Nº 10, p. 2403-2409(1999).
- [4] Volesky B., Advanced in biosorption of metals, *FEMS Microbiol. Rev.* 14, p. 29 1-302 (1994).
- [5] Guibal E., Saucedo I., Roussy J. and Le Cloriec P. Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *J. React. Polym* 23, p. 147-156, (1996).
- [6] Guibal E, Roulph C. and Le Cloriec P. Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei*: pH effect on mechanism and performance of uptake. *J. Water Res*, 26, p. 1139-1142 (1992).
- [7] Andreas Leush, Z. Holán and B. Volesky "Biosorption of Heavy metals by Chemically Reinforced Biomass of Marine Algae" *J. Chem. Tech. Biotechnol* vol. 62, p. 279-288 (1995).
- [8] Holand Z.R. and Volesky B., Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng*, V.43, 1001-9, (1999)
- [9] Dronnet V.M., Ronard C.M.G.C., Axelos M.A.V and Thibault J.F. Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *J. carbohydrate Polymers* 34, p73-82, (1997)
- [10] Zacaría Reddad, Chaire Gerente, Yves Andrés, Marie-Christine Ralet, J.F Thibault, P. Le Cloirac. "Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp". *J. Carbohydrate Polymers*, 49, p23-31, (2002).
- [11] Lee S.M. and A.P. Davis. Removal of Cu(II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge. *Wat. Res*. Vol. 35, Nº 2, pp. 594-540, (2001).
- [12] Huang C., Huang C.P., and Morehart A.L. The removal of Cu(II) from dilute aqueous solutions by *S. cerevisiae*. *Water Res*. V.24, p.433-439, (1990).
- [13] Shin R.S., Freng-Chin Wu, and Ru-Ling Tseng, Adsorption removal of copper (II) using chitosan from simulated rinse solutions containing chelating agents. *Wat. Res*. Vol. 33, Nº 10, pp.2403-2409, (1999).
- [14] Saucedo I., Guibal E., Roulph C. and Le Cloriec P. Sorption of uranyl ions by a modified chitosan. Kinetic and equilibrium studies. *J. Environ. Technol.* 13, 1101-1115, (1992).
- [15] Toben J.M., Cooper D.G. and Neufeld R.J. Influence of anions on metal adsorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *J. biotechnol. Bioeng.* 30, 882-886, (1987).
- [16] Donned G. and Auks Z. Bioaccumulation of copper (II) and Nickel (II) by the non-adapted and adapted growing *Candida*

- SP. Water Res. Vol.35, No6, pp. 1425-1434 (2001).
- [17] Avery S.V. and Tobin J.M. Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions. *Appl. Environ. Microbiol.*, V59, 2851-2856, (1993).
- [18] Volesky B. and May-Phillips H.A. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* *Appl. Microbiol. Biotechnol.* V42, 797-806, (1995).
- [19] Volesky B. May H. and Holan Z.R. Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* *Appl. Microbiol. Biotechnol.* V41, 826-829, (1992).
- [20] Lee M.H. and Bradley M. Tebo. Surface charge properties of and Cu(II) adsorption by spores of the marine *Bacillus* sp. Strain SG-1. *Applied and Environ. Microbiol.* Vol. 64, N° 3, p.1123-1129, (1998).