

CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL COBRE UTILIZANDO UN CONSORCIO BACTERIANO AISLADO DEL RIO SAN PEDRO, SONORA

ONOFRE MONGE-AMAYA*, PATRICIA GUERRERO-GERMÁN y FRANCISCO JAVIER ALMENDÁRIZ-TAPIA

Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Rosales y Blvd. Luis Encinas, Hermosillo, Sonora 83000, México. (*onofrem@iq.uson.mx)

RESUMEN

En el presente estudio se determinó la capacidad de un consorcio bacteriano aislado del río San Pedro, Sonora para biosorber cobre. Los resultados experimentales fueron tratados con los modelos de isotermas de adsorción, los cuales se ajustaron mejor al modelo de Langmuir. De acuerdo a este modelo la capacidad máxima de adsorción (q_0) de iones cobre por el consorcio bacteriano fue de 196 mgCu(II)/g biomasa. El uso de consorcios bacterianos puede ser una alternativa al empleo de agentes químicos en las actividades de restauración de sitios contaminados con metales pesados.

ABSTRACT

In the present study the capacity of an isolated bacterial consortium of the river San Pedro, Sonora was determined to biosorb copper. The experimental results were dealt with the models of adsorption isotherms, which adjusted better to the model of Langmuir. According to this model the maxima capacity of adsorption (q_0) of ions receives by the bacterial consortium was of 196 mgCu (II) /g biomass. The use of bacterial consortium can be an alternative to the use of chemical agents in the activities of restoration of sites contaminated with heavy metals.

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

La actividad industrial y minera arroja al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, cobre, arsénico y cromo, constituyendo una preocupación para el bienestar de los sistemas acuáticos y terrestres, y representan un riesgo para la salud humana que consumen productos con altos índices de estos metales en su constitución. Estos metales pueden detectarse en el medio ambiente en su estado elemental lo que implica que no están sujetos a biodegradación o a formación de complejos salinos por lo que en estas circunstancias no pueden ser mineralizados (Atkinson et al. 1998; Sánchez et al. 2008).

Con el fin de eliminar metales tóxicos de aguas de desecho, existen diferentes métodos y destacan: filtración, electro-deposición, resinas de intercambio iónico, osmosis y micro-precipitación, obteniendo satisfactorios resultados. Desafortunadamente, dichos métodos no encuentran efectividad antes bajas concentraciones de metales pesados en solución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento a esas condiciones (Navarro et al. 2006).

Los métodos biológicos tales como bioacumulación-bioadsorción para retirar los iones del metal pesado pueden proporcionar una alternativa atractiva a los métodos fisicoquímicos (Kapoor y Viraraghavan, 1995; Hussein et al. 2004). Los fenómenos de biosorción se caracterizan por la retención del metal mediante una interacción fisicoquímica del metal con ligandos, pertenecientes a la superficie celular. 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 isotermas de Langmuir y Freundlich (Vullo, 2003).

La tecnología de biosorción, basada en la habilidad de ciertas biomasas de capturar especies metálicas de soluciones acuosas, ha recibido especial atención por su potencialidad para el tratamiento de aguas residuales (Volesky, 1990).

Varios estudios han demostrado que la biomasa de diferentes especies de bacterias, hongos y algas son capaces de concentrar en sus estructuras iones metálicos que se encuentran en ambientes acuáticos (Basso *et al.* 2002).

Algunos tipos de biomasa que absorben metales en cantidades elevadas, sirve como base para los procesos de biosorción de metales, previendo su uso particularmente como medio muy competitivo para la detoxificación de efluentes industriales, que contienen metales y para la recuperación de metales preciosos (Cañizares-Villanueva, 2000).

Las ventajas de los biosorbentes en comparación con los adsorbentes tradicionales son numerosas, entre ellas el bajo precio, ya que muchos son residuos industriales sin ningún valor a diferencia de otros materiales con un elevado costo y que requieren de tratamientos previos, como sería el caso del carbón activado. Otra ventaja de los biosorbentes es su disponibilidad ya que muchos de ellos se encuentran de forma abundante en la naturaleza. Un aspecto importante para que los biosorbentes puedan sustituir a los tratamientos convencionales es la regeneración del material. Existen una gran variedad de biosorbentes, materiales tan diversos como el corcho, hueso de oliva, quitosán y el raspo de uva es otro biosorbente que se ha utilizado en la biosorción de cobre (Torres y Juvina, 2005). En la Tabla 1, se reportan algunos organismos que han sido utilizados para adsorber metales.

En base a lo anterior y debido a que el uso de biomasa viva o muerta es un método que tiene muchas ventajas sobre los tratamientos convencionales, es importante promover este tratamiento para la limpieza de efluentes industriales contaminados con metales pesados. En este sentido, el objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad del consorcio bacteriano para biosorber al cobre mediante isotermas de adsorción.

Tabla 1. Organismos utilizados para biosorber metales pesados

Biosorbente	Metal	Referencia
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cu(II)	Jianlong, 2002 Goksungur <i>et al.</i> 2003
Biomasa fúngicas (hongos)	Cd(II)	Acosta <i>et al.</i> 2007
<i>Mucor rouxii</i>	Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II)	Yan y Viraraghavan, 2003
<i>Aspergillus niger</i>	Cd(II), Pb(II), Cu(II)	Kappor y Viraraghavan, 1995
<i>Bacillus sp.</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Bacillus sphaericus</i> y <i>Bacillus subtilis</i>	Cu(II), Zn(II), Cd (II), Pb (II)	Da Costa y Pereira, 2001
<i>Pseudomona aeruginosa</i>	Pb(II), Cu(II), Cd(II)	Chang <i>et al.</i> 1997
<i>Sargassum filipendula</i>	Pb(II)	Mesquita <i>et al.</i> 2007
<i>Thiobacillus Ferrooxidans</i>	Ni(II)	Duarte, 1997
<i>Candida utilis</i>	Cu(II)	Yuan-gang <i>et al.</i> 2006
<i>Klebsiella pneumoniae</i> y <i>Bacillus subtilis</i>	Cd(II)	Mijares, 2003
<i>Burkholderia cepacia</i> y <i>Escherichia coli</i>	Cu(II)	Monge-Amaya <i>et al.</i> 2008
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Pb(II)	Rivas <i>et al.</i> 2004
Nipa palm	Pb(II), Cu (II)	Wankasi <i>et al.</i> 2006
<i>Micrococcus luteus</i> y <i>Pseudomonas pseudoalcaligenes</i>	Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cr(II)	Leung <i>et al.</i> 2000
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	Cr (II), Pb(II), Cu(II)	Ilhan <i>et al.</i> 2004

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de la biomasa (consorcio bacteriano)

De las aguas muestreadas en el Río San Pedro, el cual se localiza al norte del estado de Sonora, México, partiendo desde la ciudad de Cananea, se seleccionaron cepas que crecieran en un medio mineral ácido al cual se le inoculó con 350 mL de un cultivo mixto de 10 cepas (*Pseudomonas putida*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Burkholderia cepacia*, dos cepas *Enterobacter* spp y cuatro de *Micrococcus* spp), que se desarrollaron en tres horas, y después se alimentaron a un reactor de flujo continuo aireado donde se mantuvieron en recirculación por 15 días hasta que se produjo 1 g/L de biomasa.

Cinética de adsorción del cobre por biosorción

Con la biomasa producida en el reactor se determinó la isoterma de adsorción del cobre por biosorción. En matraces Erlenmeyer de 500 mL se agregó 90 mL de Medio Mineral ácido (sustrato) a diferentes concentraciones (0, 10, 30, 50, 80, 100, 130 y 200 mgCu(II)/L), con 10 ml de biomasa y 5 g de zeolita sin activar para mantener la biomasa inmovilizada. Se colocaron en incubadora con agitación (C76 New Brunswick Scientific) a 100 rpm y 35° C. Cada solución se ajustó a pH entre 3-4. Se tomaron muestras de 5 mL de la solución cada 15 minutos durante 90 minutos, las cuales fueron filtradas para quitar impurezas con filtros Whatman #40 y por último se leyó la concentración de cobre en un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer 3100). Todos los experimentos fueron realizados por duplicado.

La cantidad de cobre adsorbida por la biomasa (q_e) puede calcularse usando la ecuación:

$$q_e = \frac{m_0 - m_e}{V_{ads}} \quad (1)$$

Donde, m_0 es la masa inicial (mg), que equivale a la concentración inicial (mg/L) por el volumen inicial; m_e es la masa en el equilibrio (mg), que equivale a la concentración en el equilibrio por el volumen en el equilibrio; v_{ads} es el volumen de biomasa utilizada (L).

Se ajustaron los datos experimentales a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich, para calcular la concentración de cobre máxima adsorbida por la biomasa.

La isoterma de Freundlich se describe por medio de una ecuación exponencial empírica de la forma:

$$q = K \cdot y^n \quad (2)$$

Donde: n es una constante adimensional, K es la constante de equilibrio cuyas unidades dependen de n , n y K se determinan experimentalmente.

El modelo de Langmuir se representa por la siguiente expresión:

$$q = \frac{q_0 C_e}{K_d + C_e} \quad (3)$$

Donde: C_e es la concentración en el equilibrio, mgCu(II)/L; q es la cantidad de Cu(II) intercambiado por gramo de biomasa, mg/g; q_0 es la cantidad máxima de soluto biosorbido, mgCu(II)/g biomasa; K_d constante de la isoterma de Langmuir, mg/L.

Los valores de q_0 y K_d se determinan experimentalmente, utilizando la forma linealizada del modelo de Langmuir, (Ec. 4) en la cual K_d/q_0 es la pendiente y $1/q_0$ es la ordenada en el origen:

$$\frac{1}{q} = \frac{K_d}{q_0} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0} \quad (4)$$

Teóricamente el modelo de Langmuir representa una interacción soluto-adsorbente de segundo orden y puede expresarse de la siguiente forma: toda la superficie tiene la misma actividad para la adsorción; no hay interacción entre las especies adsorbidas; toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo y el grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la superficie (Smith, 1995).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Isotermas de biosorción de cobre

El equilibrio existente entre la concentración del ión cobre en solución y la masa que se intercambia de ese ión en la biomasa, se puede representar por la isoterma de biosorción. Los datos experimentales de las isotermas de intercambio de Cu(II) sobre la biomasa utilizando zeolita sin activar como soporte se interpretaron por medio del Modelo de Langmuir (Ec. 3) y se muestran en la Figura 1 utilizando el Modelo en su forma linealizada (Ec. 4).

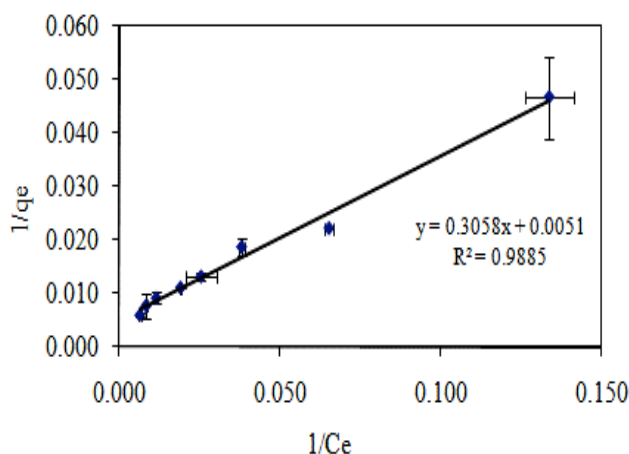


Figura 1. Datos de biosorción de cobre ajustados al Modelo de Langmuir en su forma linealizada

En esta Figura se representa la ordenada al origen ($1/q_0$) de 0.0051, por lo que $q_0 = 196$ mg/g (3.08 mmol/g) y $K_d = 59.96$ mg/L, este valor indica que hay una gran afinidad del metal por el biosorbente. Estos datos coinciden con Göksungur *et al.* (2002), quienes reportaron un valor de $q_0 = 181.8$ mg/g y $K_d = 32.03$ mg/L con biomasa de *Sacchromyces cerevisiae*.

Hay que destacar que en la mayoría de los trabajos reportados se ha utilizado biomasa seca. Diferentes biosorbentes que se han utilizado, reportan valores de q_0 (Tabla 2), sin embargo en este trabajo se observa que el valor de $q_0 = 196$ mg/g (3.08 mmol/g) obtenido por el consorcio bacteriano supera a los valores reportados de algunos tipos de biomazas naturales y algunas biomazas químicamente tratadas.

Tabla 2. Máxima capacidad de adsorción de Cu(II) (q_0) de biosorbentes reportados

Material	Capacidad de adsorción(q_0) mmol/g	Referencia
<i>Saccharomices cerevisiae</i>	0.111	Lu y Wilkins ,1995
<i>P. lucens</i>	0.64	Schneider y Rubio,1999
<i>S. herzogii</i>	0.31	Schneider y Rubio,1999
<i>R. arrhizus</i> (Pretratada con Ca)	0.60	Muraleedharan <i>et al.</i> 1994
Cortezas (modificadas)	0.787	Gaballah <i>et al.</i> 1993
Perlas de Alginato de Calcio	1.27	Oliveira, 2003
<i>Candida tropicalis</i>	1.26	Mattuschks <i>et al.</i> 1993
<i>Candida utilis</i>	0.214	Yuan-gang <i>et al.</i> 2006
Nipa palm	0.8324	Wankasi <i>et al.</i> 2006
Nipa palm (modificada)	1.05	Wankasi <i>et al.</i> 2006
Consortio bacteriano	3.08	Monge-Amaya <i>et al.</i> 2009

La Figura 2, representan los datos experimentales ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich. En este estudio ajustaron mejor a una isoterma de Langmuir ($R^2= 0.988$), debido a que este modelo se ajusta generalmente cuando hay adsorción por afinidad, como ocurrió en este estudio que existe una afinidad de la biomasa por el adsorbente (Cu), varios trabajos reportan el equilibrio de adsorción con biomasa representadas por las isotermas de Langmuir (Leung *et al.* 2000; Göksungur *et al.* 2002; Stanley y Ogden, 2003; Yan y Viraraghavan, 2003).

Aunque la ecuación de Freundlich también describe adecuadamente el proceso de biosorción, este modelo se aplica normalmente a los sistemas de adsorción por intercambio iónico, ya que la masa del ión intercambiado (Cu^{+2}) sobre la biomasa crece continuamente al aumentar la concentración del ión; esto no puede ocurrir en la biomasa ya que se satura la pared celular de las bacterias y no hay sitios disponibles para adherirse (Tejeda *et al.*, 1995).

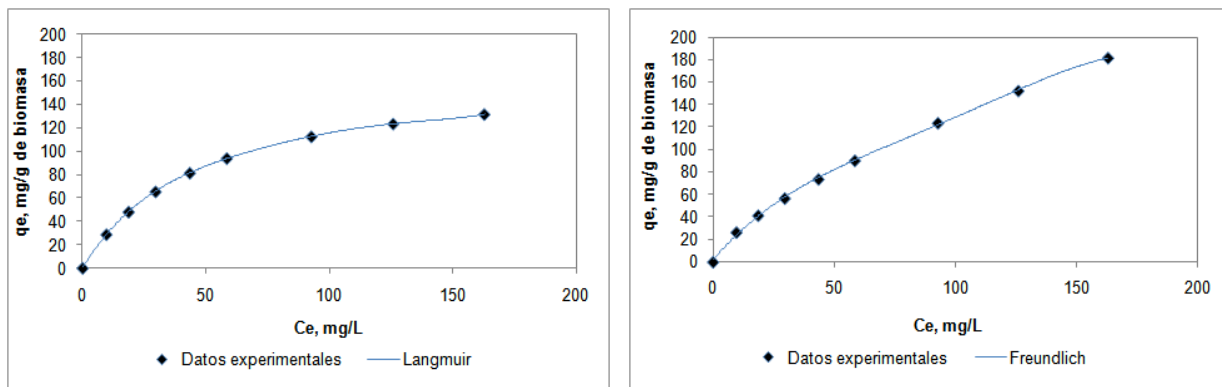


Figura 2. Isotermas de biosorción de cobre ajustadas al modelo de Langmuir y Freundlich

CONCLUSIONES

Las cepas utilizadas en el presente estudio demostraron su capacidad de crecimiento en condiciones establecidas de pH ácido y medio mineral, por lo que el estudio de la cinética de biosorción de los iones de cobre reflejó la efectividad del consorcio bacteriano utilizado ya que la capacidad máxima de adsorción fue de 196 mgCu(II)/g biomasa (q_0), de acuerdo al modelo de Langmuir. El uso de consorcios bacterianos puede ser una alternativa al empleo de agentes químicos en las actividades de restauración de sitios contaminados con metales pesados.

BIBLIOGRAFÍA

- Acosta I., Moctezuma-Zárata M.G., Cárdenas J. F. y Gutiérrez C., 2007, Bioadsorción de cadmio (II) en solución acuosa por biomasa fúngica. *Inf. Tec.* 18, p. 9-14.
- Atkinson B. W., Box F. y Kusan H.C., 1998, Considerations for application of biosorption technology to remediate et al contaminated industrial effluents. *Water SA.* 24, p.129-135.
- Basso, M. C., Cerrella, E.G. y Cukierman, A.L., 2002, Empleo de algas marinas para la biosorción de metales pesados de aguas contaminadas. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Argentina.* 6, 1. p. 69-74.
- Cañizares- Villanueva, R. O., 2000, Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología.* 42, p.131-143.
- Chang J.S, Law R. y Chang C. C.,1997, Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Water Research.* 31, p.1651-1658.
- Da Costa A. C. A. y Pereira D. F. (2001). Bioaccumulation of copper, zinc, cadmium and lead by *Bacillus* sp., *Bacillus cereus*, *Bacillus sphaericus* and *Bacillus subtilis*. *Brazilian Journal of Microbiology.* v:32, p.1-5.
- Duarte S. D.,1997, Evaluación de la capacidad de biosorción de Ni(II) por *Thiobacillus Ferrooxidans*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Universidad de Sonora
- Gaballah I., Kilbertus G. D., 1993, Descontamination of synthetic solutions containing copper ions using modified bark. In: *Proc. 122nd TMS Annual Meeting & Exhibition.* Denver, USA, 1993.
- Garbisu, C., Amézaga, I. y Alkorta, I., 2002, Biorremediación y Ecología. *Ecosistemas 2002/3 España.* www.aeet.org/ecosistemas/023/opinion1.htm Consulta: Mayo 2008.
- Göksungur Y., Üren S., Güvenc U., 2003, Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass. *Turk J. Biol.* 27, 23-29.
- Hussein H., Ibrahim S.F., Kandeel K. y Moawad H., 2004, Biosorption of metals heavy of water using the *Sp pseudomonas*. *Biotechnology microbiana. Chile.* v. 7.
- Jianglong W. (2002). Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry.* (37).Pp. 847-850.
- Kappor A. y Viraraghavan T.,1995, Fungal biosorption an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters;a review, *Bioresource Technology:*53,195-206.
- Leung W.C., Wong M-F., Chua H., Lo W., Yu P.H.F. y Leung C.K.,2000, Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater. *Water Science and Technology.* 41, No 12, p. 233-240.
- Lu Y. y Wilkins E., 1995, Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate. *Bioremediation of Inorganic.* p. 117-123.
- Mesquita V. D., Da Costa A. C. A., Assumpção H. C., Luiz C. V. y Pessôa F. F., 2007, Biosorption of lead by the brown seaweed *Sargassum filipendula*-batch and continuous pilot studies. *Electronic Journal of Biotechnology.* v.10 No. 3, 368-375.
- Monge-Amaya O., Valenzuela-García J.L., Acedo-Félix E., Certucha-Barragán M.T., Almendariz-Tapia F.J., 2008, Biosorción de cobre en sistema por lote y continuo con bacterias aerobias inmovilizadas en zeolita natural (clinoptilolita). *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (3), p. 107-115.
- Muraleedharan R., Venkobachar C. y Leela I., 1994, Investigation of fungal fruiting bodies as biosorbents for the removal of heavy metals from Industrial Processing Streams. *Separation Science Technology.* 29(14), 1983-1903.

- Navarro-Aviño, I. A.A. y López-Moya J.R., 2007, Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas* 16(2), p10-25.
- Oliveira M. J. (2003). Estudio de la biosorción de cobre por perlas de alginato de calcio. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Perú.
- Sanchez, T.E.L., Garza G. G., Almaguer C.V.; Saens T.I.C., Liñan M.A., 2008, Estudio Cinético e Isotermas de Adsorción de Ni(II) y Zn(II) utilizando Biomasa del Alga *Chlorella* sp inmovilizada. *Ciencia UANL/Vol. XI, No. 2. Abril-Mayo. Pp. 168-176.*
- Schneider I. A. H. y Rubio J., 1999, Sorption of heavy metals ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 2213-2217.
- Smith J. M., 1995, Ingeniería de la Cinética Química. Novena Edición, ed. McGraw-Hill. México. p. 47-48.
- Stanley L., Ogden K., 2003, Biosorption of copper (II) from chemical mechanical planarization wastewaters. *Journal of Env. Man.* (69). p. 289-297.
- Tejeda A., Montesinos R. M. y Guzmán R., 1995, Bioseparaciones. Editorial Unison. México. p. 307-363.
- Torres R. A. y Juvíña P. J., 2005, Desarrollo e implementación de un sistema de monitorización mediante sensores químicos de un proceso de biosorción para la recuperación de ion cobre (II) en efluentes acuosos. Universitat Politècnica de Catalunya. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. 26-sep-2006.
http://bibliotecna.upc.es/pfc/mostrar_dades_PFC.asp?id=41356.
- Vijayaraghavan K., Prabu D., 2006, Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *J Hazard Mater.* 137(1), p.558-564.
- Volesky, B., 1990, Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton, Florida. p.1-5.
- Vullo D. L., 2003, Microorganismos y metales pesados: Una interacción en beneficio del medio ambiente. *Revista Química Viva.* V. 2, num. 3.
- Wankasi D., Horsfall M., Ibuteme A., 2006, Sorption kinetics of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans* Wurmb) shoot biomass. *Electronic Journal of Biotechnology* ISSN:0717-3458. v.9. No. 5. p. 587-592.
- Yan G. y Viraraghavan T., 2003, Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Research* (37). p. 4486-4496.
- Yuan-gang Z., Xiu-hua Z., Mao-sheng H., Yuan R., Peng Z., Lei Z., Yu-jie C., Yao Z., 2006, Biosorption effects of copper ions on *Candida utilis* under negative pressure cavitation. *Journal of Environmental Sciences.* v. 18. No. 6. p. 1254-1259.