

BIOADSORCIÓN DEL Cu (II) POR EL ALGA MARINA PRETRATADA *Grateloupia doryophora* (Rhodophyta)

Jilver Rivera P., Nelson Tapia H., *César Córdova C., Alejandro Yarango R.,
Francisco Torres D., Nora Rojas P., Víctor Caja R., Hugo Galarreta D.

Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química e Ing. Química, *Facultad de Biología.
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Resumen: Se ha investigado las propiedades de adsorción del alga marina pretratada *Grateloupia doryophora* (Rhodophyta). La biomasa nativa fue tratada con una solución de 0.2 M de CaCl_2 durante 24 h mediante agitación constante. La solución se mantuvo a un pH = 5 usando una solución 0.1 M de NaOH. La biomasa tratada se secó en una estufa, durante 24 h, a la temperatura de 40°C. La capacidad de adsorción depende fuertemente del pH de la solución. La máxima capacidad de adsorción de la biomasa pretratada se observó entre el pH 4 y 4,5.

Palabras claves: Cobre(II), biosorción, alga, *Grateloupia doryophora* (Rhodophyta).

Abstract: Copper (II) adsorption properties of pre-treated biomass of marina algae *Grateloupia doryophora* (Rhodophyta) were investigated. The native biomass was treated with 0.2 M CaCl_2 solution for 24 h under slow stirring. The solution pH was kept constant at pH = 5.0 using 0.1 M NaOH. The treated biomass was dried in an oven at 40°C for 24 h. The adsorption capacity of the biomass strongly depends on equilibrium solution pH. At solution pH between 4 and 4,5 were observed the maximum adsorptive capacity of the pre-treated biomass.

Key Words: Cooper (II), biosorption, algae, *Grateloupia doryophora* (Rhodophyta)

INTRODUCCIÓN

La bioadsorción de metales pesados por algas marinas pretratadas^{1,2,8,11,13,14} es una excelente opción para la descontaminación de diferentes efluentes industriales (mineros, metalúrgicos, textiles, etc.) También se está utilizando para la separación de metales preciosos, tales como oro, platino, paladio, etc., que se encuentran en los efluentes de la industria de catalizadores y en desechos mineros de bajo contenido⁷.

La bioadsorción ocurre cuando los iones de los metales pesados se unen a la pared celular de la biomasa (algas, hongos, bacterias, etc.) por interacción electrostática. La biomasa, que

se utiliza como bioadsorbentes se encuentra en gran abundancia en la naturaleza y el proceso de su transformación en bioadsorbentes no es muy costoso. Por este motivo y por su gran capacidad de adsorción, los bioadsorbentes tiene muchas ventajas con respecto a otras técnicas costosas de separación de metales pesados a partir de soluciones diluidas¹⁻¹⁴ (intercambiando iónico, precipitación, ósmosis inversos, etc.).

En el presente trabajo se ha investigado la bioadsorción de Cu(II) por el alga marina *Grateloupia doryophora* (Rhodophyta) (alga roja). Esta alga se encuentra en gran abundancia en la costa de Cañete, Pisco y en la Bahía de Paracas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación del alga

La biomasa estudiada fue extraída de la costa de Cañete. El alga nativa se secó al medio ambiente durante 48 horas. El alga seca se lavó varias veces con agua destilada para eliminar diferentes impurezas. Después se volvió a secar en una estufa a 40°C durante 10 horas y se trituró hasta alcanzar el tamaño de partículas de malla 80. De la biomasa triturada se tomó 25 g y se colocaron en 500 ml de una solución 0.2 M de cloruro de calcio. La mezcla obtenida se agitó moderadamente en un agitador magnético a 150 rpm durante 24 horas. Después se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar el exceso de cloro y calcio. La biomasa tratada se filtró y se secó en una estufa a 40°C durante 10 h.

Proceso de Adsorción

De la biomasa tratada con calcio se tomaron muestras de 0.1 g y se colocaron en 6 erlenmeyers. A cada erlenmeyer se agregó 100 ml de cloruro de cobre de diferentes concentraciones (200 ppm a 800 ppm). El pH de las soluciones se mantuvo constante durante el proceso de adsorción con soluciones 0.01 M de HCl y NaOH.

Los erlenmeyers se colocaron en un agitador rotatorio a 150 rpm durante 48 horas. Este tiempo de adsorción es importante para que el sistema alcance el equilibrio, pues la adsorción de iones a partir de soluciones, es un proceso muy lento. Una vez que se cumplió el tiempo de adsorción, las soluciones se filtraron.

Para el análisis del contenido de Cu (II) antes de la adsorción y después de la adsorción se utilizó el método espectrofotométrico ($\lambda = 605\text{nm}$), utilizando como reactivo una solución 0.01M de NH_4OH , que da un complejo de color azul con el Cu (II).

Resultados y discusión

Para determinar la cantidad de sustancia retenida durante el proceso de adsorción

por una masa de adsorbente se utiliza la ecuación

$$q(\text{mmol/g}) = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

donde C_i es la concentración inicial del adsorbato (iones de metal), C_{eq} es la concentración del adsorbato cuando el sistema de adsorción alcanza el estado de equilibrio, V es el volumen que se ha tomado para estudiar la adsorción (ml), m es la masa del bioadsorbente seco (g).

Generalmente para el tratamiento de los datos experimentales correspondiente al fenómeno de bioadsorción se utilizan las ecuaciones de Freundlich y Langmuir.

La ecuación de Freundlich se expresa a través de la ecuación

$$q = KC_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

q representa la cantidad de sustancia adsorbida por una determinada cantidad de adsorbente, K y n son constantes que dependen de la temperatura, naturaleza del adsorbente y el adsorbato.

La ecuación de Langmuir para el caso de la bioadsorción de iones de metales pesado se expresa a través de la ecuación

$$\frac{q}{q_{\max}} = \frac{bC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (3)$$

donde q_{\max} representa la máxima cantidad de adsorbato retenida por 1 g de bioadsorbente; q es la cantidad de adsorbato retenida en dependencia de la concentración inicial y la temperatura, C_{eq} es la concentración del adsorbato cuando el sistema de adsorción, alcanza el estado de equilibrio termodinámico, b es la constante de equilibrio correspondiente al proceso de adsorción.

El tratamiento del alga marina seca y triturada con una solución 0,2 M de CaCl_2 permite que los polisacáridos que forman el alga se unan y formen mallas estructurales. La formación de mallas dentro del material dan estabilidad mecánica a la biomasa y conduce a una drástica disminución de la solubilidad de los polisacáridos en

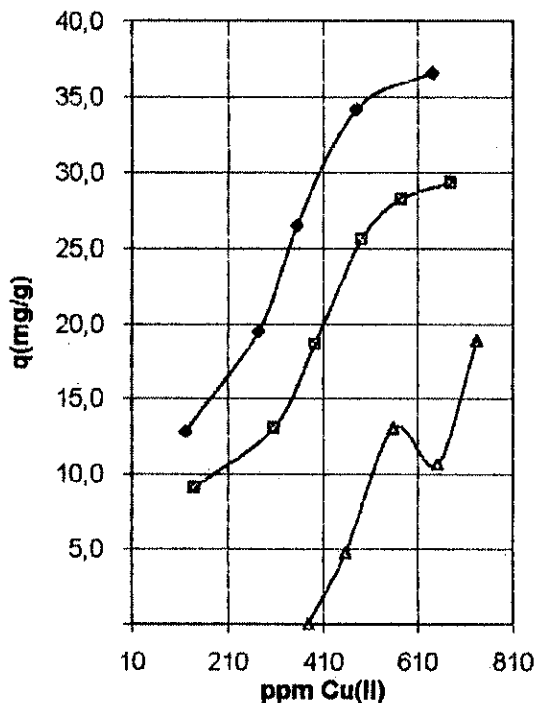


Figura N.º 1. Isotermas de Adsorción a diferentes pH: Δ - pH = 2,6; \square - pH = 3,6 y \diamond - pH = 4,0.

agua. Por otro lado, este proceso también conduce a una disminución del grado de hinchamiento de la biomasa muerta.

En la figura 1 se muestra las isotermas de adsorción de los iones Cu (II) a diferentes pH: Δ - pH = 2,6; \square - pH = 3,6 y \diamond - pH = 4,0. El pH de la solución es un parámetro muy importante en el proceso de adsorción de los iones de metales pesados. Así cuando se disuelven diferentes sales de metales pesados en agua, se obtiene soluciones con un pH ácido debido a la reacción de hidrólisis. Esta reacción conduce a la hidratación de los iones y posteriormente a su ionización dando lugar a la formación de iones hidronio H_3O^+ . Estos iones fácilmente se unen a los centros de adsorción que hay en los biopolímeros que forman parte del alga marina, compitiendo con los iones Cu(II). Por eso, de acuerdo a las isotermas experimentales se observa que al aumentar el pH la adsorción del Cu (II) se incrementa sustancialmente, a un pH = 4,0 se observó que la adsorción es óptima, esto se debe a que los iones Cu(II) ya no están hidratados y se encuentran en su forma iónica normal, permitiendo de esta manera que se incremente la adsorción.

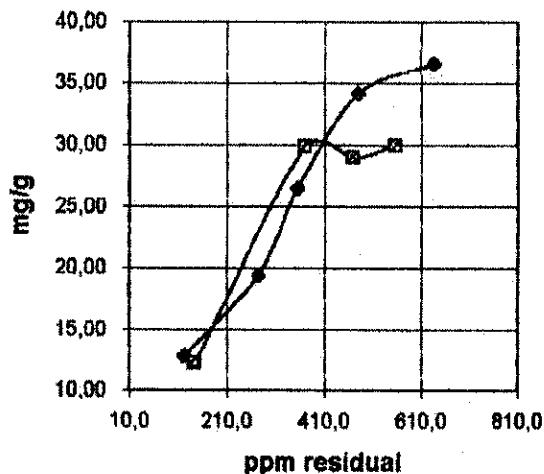


Figura N.º 2. Isotermas de bioadsorción del Cu (II) a partir de soluciones diluidas de $CuSO_4$ y $CuCl_2$

En la figura 2 se muestra las isotermas de bioadsorción de Cu (II) correspondiente a soluciones $CuCl_2$ y $CuSO_4$ a un pH = 4,5. De estas isotermas de adsorción se deduce que la presencia del ion sulfato conduce a una disminución de la adsorción de Cu (II). Esto nos indica que el contraión Cl^- o SO_4^{2-} juega un rol muy importante en el proceso de bioadsorción de los iones de metales por algas marinas pretratadas.

Para el tratamiento de los datos experimentales se utilizó la forma lineal de la ecuación de Freundlich (2)

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (4)$$

Los resultados para la bioadsorción de Cu (II) a partir de soluciones de $CuCl_2$ a diferentes pH se muestran en la figura 3. Las gráficas demuestran que el proceso de bioadsorción se describe aceptablemente por el modelo de adsorción de Freundlich. En la tabla 1 se muestran el valor de las constantes K y n de la ecuación de Freundlich, en donde se incluye también para el $CuSO_4$ a un pH = 4,0. El valor de las constantes K y n se incrementa a medida que aumenta el pH, esto nos indica que la interacción entre el ion Cu (II) con los centros activos de adsorción que se encuentran en la biomasa aumenta sustancialmente, dando lugar a un aumento de la adsorción del ión Cu (II).

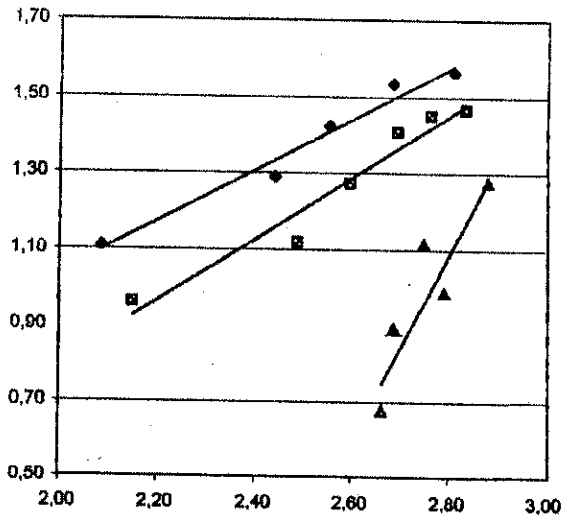


Figura N.º 3. Ecuación lineal de Freundlich correspondiente las diferentes isotermas de adsorción Δ - pH = 2.6; $-$ pH = 3.6 y \diamond - pH = 4.0.

CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado que el alga marina *Grateloupia doryophora* (*Rhodophyta*) pretratada con una solución 0,2 M de CaCl_2 es un buen bioadsorbente de los iones Cu (II) a partir de soluciones diluidas.
2. De los datos experimentales se deduce que el pH óptimo para la adsorción de Cu (II) se encuentra en el rango de 4,0 a 4,5.
3. Las isotermas de adsorción se describe por el modelo de Freundlich. Se ha demostrado también que la naturaleza del contraión conduce a una variación de la isoterma de bioadsorción.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Consejo Superior de Investigación (CSI) de la UNMSM por la financiación del presente proyecto de investigación (Proyecto N 020701031), al Prof. César Córdova Castañeda y su ayudante Claudio Magallanes Reyes de la sección de Ficología Marina de la Facultad de Biología de la UNMSM por su valiosa ayuda en el reconocimiento y clasificación de

TABLA N.º 1

CuCl_2 (pH=4)	CuCl_2 (pH=3,69)	CuCl_2 (pH=2,69)
n = 1.49	n = 1.233	n = 0.41
K = 0.50	K = 1.521	K = 0.0000016
CuSO_4		
n = 1.43		
K = 0.399		

las diferentes especies de algas marinas, con las cuales estamos trabajando.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kratochvil D., Volesky B. "Multicomponent biosorption in fixed beds". *Wat. Res.* Vol. 34. No 12, p. 3186-3196 (2000).
- [2] Schmitt D., Muller A. Csogor Z., Fritz H and Postern C. "The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and silicious earth". *Wat. Res.* Vol. 35, No 3, p. 779-785 (2001)
- [3] Lee S. M. and Allen P.D. Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge. *Wat. Res.* Vol 35, No 2, p. 534-540, (2001).
- [4] Nakano Y., Takeshita K., Tsutsumi T. "Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed - Tanin gel. *Wat Res*". Vol. 35, No 2, p. 496-500, (2001).
- [5] Cárdenas G., Parra O., Taboada E. "Synthesis and applications of chitosan mercaptanes as heavy metal retention agent". *Intern. Journal of biological macromolecules*, No 28, 167-174; (2001).
- [6] Donmez G. C., Aksu Z., Oztürk A, T. Kutsal. "A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae". *J. Process biochemistry* V. 34, p. 885-892, (1999).

- [7] Guibal E., Von Offenberg Sweenly, Zikare M.C., T. Vincent, J.M. Tobin. "Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives". *Int. Journal of biological macromolecules* Vol 28, p 401-408 (2001).
- [8] Figueira M.N., Volesky B. V.S.T. Ciminelli and F.A. Podick. "Biosorption of metals in Brown seaweed biomass". *Wat. Res.* Vol 34, No 1, p. 196-204, (2000).
- [9] I. Georgiev, I.I. Guerginov, M.A. Krysteva and K. Fartsov. "Treatment of waste water from distilleries with chitosan". *Wat. Res.* Vol 34, No 5, p 1503-1506, (2000).
- [10] G. Dommez and Z. Aksen. "Bioaccumulation of copper (II) and Nickel (II) by the Non-Adopted and adapted growing *Candida SP*". *Wat Res.* Vol. 35, No 6, p. 1425-1434, (2001).
- [11] J. Mathećkal, Qsiming Yu and G.M. Woodburn. "Biosorption of cadmiums (II) from aqueous solutions by pretreated biomass of marine alga *Durvillae Potatorum*". *Wat. Res.*, vol. 33, No 2,335-342, (1999).
- [12] Satoshi Nakoi, Yutaka I. and Masaaki H. "Algal growth inhibition effects and inducement odes by plant-producing phenols". *Wat. Res.*, Vol 35, No 7, p1855-1859, (2001).
- [13] Hideshi Seki and Akira Suzuki. "Kinetic study of metal biosorption to a Brown alga, *Kjellmaniella crassifolia*". *J. Colloid and Interface Science* 246,259-262,(2002).
- [14] Z.R. Holand and B. Volesky. "Biosorption of Lead and Nickel by biomass of marine algal". *J. Biotechnol. Bioeng.* ,Vol 43, 1001-9, (1999).