

Bioadsorción de Pb^{2+} en una columna empacada con biomasa inmovilizada

Verónica Almaguer Cantú, Ma. Teresa Garza González,
Javier Rivera de la Rosa
Escuela de Graduados en Ciencias, FCQ-UANL.
veroalcan@yahoo.com.mx



RESUMEN

Se realizó la bioadsorción de Pb^{2+} a escala laboratorio utilizando una columna empacada con biomasa del alga *Chlorella sp.* inmovilizada en pellets de alginato de calcio, variando el tamaño de partícula, el pH, y la concentración de Pb^{2+} . Se determinó que la mejor bioadsorción del metal fue a pH 5 y con un tamaño de pellet de 5 mm de diámetro, tanto en disoluciones metálicas de concentración de 100 como de 500 $mg \cdot L^{-1}$. Posteriormente la bioadsorción de Pb^{2+} fue estudiada en el mismo sistema a escala banco de laboratorio con un rango de flujo de 40 a 80 $mL \cdot min^{-1}$. El coeficiente de transferencia de masa fue determinado ajustando los datos experimentales a las ecuaciones de continuidad.

PALABRAS CLAVE

Bioadsorción, columna, biomasa inmovilizada, *Chlorella*, plomo, coeficiente de transferencia de masa.

ABSTRACT

The bioadsorption of Pb^{2+} was carried out to laboratory scale using a column packed with biomass of the alga *Chlorella sp.* immobilized in pellets of calcium alginate, varying the particle size, the pH, and the concentration of Pb^{2+} , finding that the best bioadsorción of metal occurred to pH 5, with a pellet of 5 mm of diameter, at 100 as well as 500 $mg \cdot L^{-1}$.

The bioadsorption of Pb^{2+} was studied in the same system to bench scale with a flow range of 40 to 80 $mL \cdot min^{-1}$. The mass transfer coefficient was determined fitting the experimental data to continuity equations.

KEYWORDS

Bioadsorption, column, immobilized biomass, *Chlorella*, lead, mass transfer coefficient.

INTRODUCCIÓN

De las diferentes formas de contaminación que existen, la causada por el vertimiento de residuos no biodegradables a mantos acuíferos es una de las más peligrosas, debido a que son acumulativas e interfieren en diversos procesos en el ecosistema.¹ Entre estos residuos se encuentran metales pesados, los cuales representan un peligro directo a los organismos vivos y en particular al hombre.

Las tecnologías actuales para la eliminación de metales, son extremadamente caras y/o complicadas, especialmente cuando se trata de disoluciones que contienen menos de 100 mgL⁻¹ de metales.^{2,3}

La bioadsorción de metales pesados por biomateriales ha sido sugerida como una alternativa para las tecnologías fisicoquímicas existentes para la detoxificación y recuperación de metales pesados de aguas residuales.^{4,5,6}

Los microorganismos acuáticos y en particular las algas, están directamente expuestas a este tipo de contaminación y desarrollan mecanismos para la remoción de metales,⁷ por lo que han sido utilizadas en diferentes investigaciones para comprobar su capacidad de remoción de metales pesados.⁸⁻¹⁰

Por tal razón, en la actualidad se busca implementar de manera eficiente el uso de biomasa microbiana para la recuperación de metales pesados presentes en agua de desecho industrial.

En esta investigación se trabajó con la biomasa del alga *Chlorella* sp. aislada de un efluente contaminado con metales pesados¹¹ inmovilizada en alginato de calcio, la cual en forma libre ha demostrado una alta capacidad de remoción de Pb²⁺ de disoluciones acuosas.¹² La inmovilización de biomasa ofrece una técnica potencialmente aplicable para la absorción de metales ya que la favorece en gran parte al ser aplicada en sistemas de reactores.¹³ Actualmente se tienen reportadas diversas investigaciones en las cuales se utiliza biomasa inmovilizada en alginato de calcio empacada en columnas.¹⁴⁻¹⁸

Esta forma de trabajo brinda abundantes ventajas especialmente para la remoción de Pb²⁺ ya que facilita la operación en una columna de bioadsorción donde se presenta un estado no estacionario que implica una transferencia de masa entre la disolución de Pb²⁺ que se percola a través de la columna empacada.¹⁹

De acuerdo a lo anterior, el objetivo de esta investigación es demostrar que la biomasa del alga *Chlorella* sp. inmovilizada puede ser utilizada en la remoción de Pb²⁺ y determinar un coeficiente de transferencia de masa en un sistema de columna empacada a escala banco de laboratorio.

METODOLOGÍA

Producción e inmovilización de la biomasa

Se inocularon 20 matraces con medio de cultivo BG-11,²⁰ con un cultivo puro de *Chlorella* sp. y se incubó a temperatura ambiente durante 3 semanas en presencia y ausencia de luz. Posteriormente se filtró a vacío para obtener la biomasa del alga, la cual se lavó con una solución de NaCl al 0.85%. La biomasa obtenida se mezcló en una relación 1:1 con una solución de alginato de sodio al 3%. La suspensión biomasa : alginato se colocó en una bureta y se dejó gotear en una solución de CaCl 0.1M, para obtener pellets de biomasa inmovilizada en alginato de calcio. Se adaptaron puntas de diferentes tamaños a la salida de la bureta a fin de obtener pellets de diferentes tamaños.

Cinética a nivel laboratorio

Se planteó un diseño factorial 2³ donde las variables a utilizar fueron el tamaño de pellet, el valor de pH de la disolución metálica, y la concentración de la misma (tabla I). Se utilizaron columnas de 10 cm de alto por 1 cm de ancho empacadas con la biomasa inmovilizada y se hizo pasar la disolución metálica en un flujo ascendente de 1 mL·min⁻¹, los resultados obtenidos en esta parte de la metodología sentaron las bases para las condiciones de experimento en escala banco de laboratorio.

Tabla I. Diseño factorial 2³ para la selección de las condiciones de operación.

Variable	Alto	Bajo
pH	5	2
Tamaño de esfera (mm)	5	2
[M ²⁺] (mg L ⁻¹)	500	100

Columna a escala banco de laboratorio

Se utilizó una columna de vidrio Pyrex con una altura de empaque de 50 cm por 5 cm de diámetro, con un flujo ascendente de disolución de Pb²⁺, las muestras para determinar la concentración de metal residual se tomaron a diferentes tiempos (figura 1). Las condiciones de operación se presentan en la tabla II.

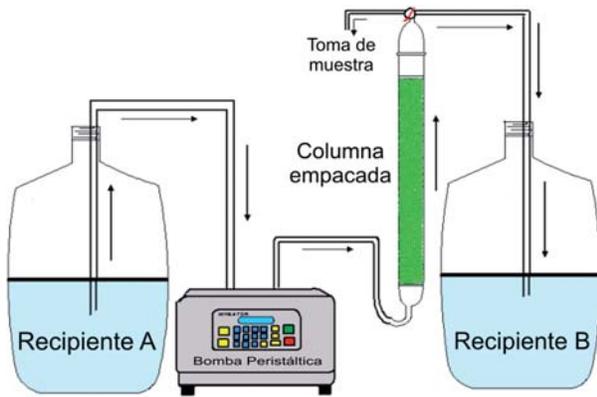


Fig. 1. Esquema del proceso de bioadsorción a escala banco de laboratorio: Recipiente A; disolución de Pb²⁺ inicial. Recipiente B; disolución de Pb²⁺ a la salida.

Tabla II. Condiciones de la columna empacada a escala banco de laboratorio.

ϵ	0.3
g biomasa	7.17
S	$2.03 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
Z	0.5 m
Diámetro	0.05 m
W_B	$3.7 \times 10^{-5} \text{ Kg mol/s}$

Técnica analítica

Para la determinación de metal inicial y residual en cada una de las muestras tomadas se utilizó la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

Operación y simulación de la columna

De acuerdo a la cinética a nivel laboratorio se determinaron las condiciones de pH y tamaño de pellet a utilizar en la columna empacada a escala banco de laboratorio con los flujos ascendentes de 40, 60 y 80 mL·min⁻¹ de la disolución de Pb²⁺ evaluándose la adsorción del mismo mediante la técnica analítica de EAA, posteriormente con el fin de expresar las relaciones de continuidad para el metal en cada una de las fases en una sección de la columna se resolvió el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales (ecuaciones 1 y 2) para el balance de materia.¹⁹

Para el sólido:

$$(1 - \epsilon)Sdz \frac{\partial c_{Ms}}{\partial t} = (k_x a)(x_M - x_{Mo})Sdz \quad (1)$$

Para el fluido:

$$\epsilon Sc \frac{\partial x_M}{\partial t} = -W_B \frac{\partial x_M}{\partial z} - S(k_x a)(x_M - x_{Mo}) \quad (2)$$

Donde ϵ se refiere a la fracción del volumen de la columna ocupado por el líquido, z es la altura de la columna, S es el área de la sección transversal de la columna (vacía), W_B es el flujo molar del solvente B (agua), c_{Ms} es la masa (moles) de metal adsorbidos por unidad de volumen de la fase sólida, x_M es la fracción molar global de metal en la fase fluida, x_{Mo} se refiere a la fracción molar interfacial de metal en la fase fluida, suponiendo que está en equilibrio con la concentración c_{Ms} , k_x es el coeficiente de transferencia de masa en la fase fluida, a es el área de contacto por unidad de volumen de relleno de la columna.

Ambas ecuaciones (1 y 2) se resuelven simultáneamente utilizando la distribución de equilibrio en la interfase, $x_{Mo} = mc_{As}$, siendo m una constante, y las condiciones límite:

$$\text{C.L.}_1 \text{ para } t' = 0 \quad C_{Ms} = 0 \text{ para cualquier } z > 0$$

$$\text{C.L.}_2 \text{ para } z = 0 \quad x_M = x_{M1} \text{ para cualquier } t' > 0$$

Para realizar la modelación de la bioadsorción del metal Pb²⁺ se utilizó una rutina de optimización en MATLAB®. La función objetivo (funerr) a minimizar es la desviación promedio absoluta entre las fracciones experimentales y las fracciones predichas mediante el ajuste que presenta la ecuación 3, donde $x_{M,i}^{\text{exp}}$ es el dato experimental y $x_{M,i}^{\text{pred}}$ es la fracción molar predicha. Quedando dos parámetros para ajustar k_x y m en las ecuaciones 1 y 2.

$$\text{funerr} = \frac{1}{n} \sum_i^n \text{ABS} \left(\frac{x_{M,i}^{\text{exp}} - x_{M,i}^{\text{pred}}}{x_{M,i}^{\text{exp}}} \times 100 \right) \quad (3)$$

RESULTADOS

La figura 2 presenta los resultados que se obtuvieron en la cinética de bioadsorción del Pb²⁺ en la columna empacada y el ajuste de la simulación (línea continua) que se logró. La tabla III muestra los valores del coeficiente de transferencia de masa y de la constante m , presentan un valor máximo a un flujo de 80 mL·min⁻¹.

El coeficiente de transferencia de masas que se presentó en la bioadsorción de Pb²⁺ se mantiene

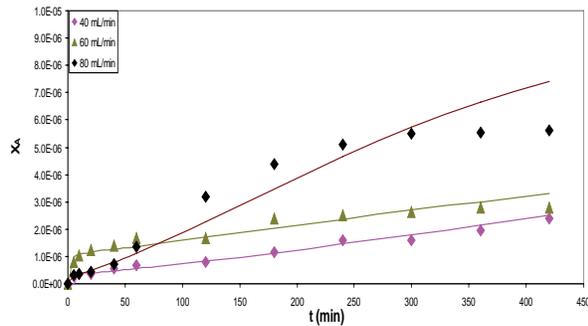


Fig. 2. Resultados experimentales y simulación (–) para la bioadsorción de Pb²⁺ en una columna empacada.

Tabla III. Parámetros simulados en la bioadsorción de Pb²⁺ en la columna empacada a escala banco de laboratorio.

Flujo	40	60	80
k_x (Kg·mol _M /m ² ·s)	4.02E-09	3.62E-09	8.48E-09
m [(mol _M /mol _B)/(Kg·mol _M /m ³)]	8.4678	6.7205	13.7970

en un intervalo de 3.62E-09 a 8.48E-09 (Kg·mol_M/m²·s), dentro de los flujos que se manejaron, con respecto a la constante m los valores se encuentran en un intervalo de 6.72 a 13.80 ((mol_M/mol_B)/(Kg·mol_M/m³)).

CONCLUSIONES

De acuerdo a los experimentos propuestos por el diseño factorial 2³ en la cinética a nivel laboratorio se determinó que el pH y el tamaño del pellet influyen en la bioadsorción de plomo (II) en la biomasa inmovilizada del alga *Chlorella* sp. independientemente de la concentración de la disolución metálica.

Estos resultados fueron la base para iniciar el trabajo en la columna empacada a escala banco de laboratorio, encontrándose que la adsorción de Pb²⁺ se incrementa al disminuir el flujo volumétrico.

La resolución de las ecuaciones de continuidad utilizando los datos obtenidos en la operación de la columna de bioadsorción permitió determinar los coeficientes de transferencia de masa en los diferentes flujos volumétricos manejados.

Los resultados de este trabajo sugieren que el sistema propuesto es una alternativa atractiva para ser utilizada en la remoción de plomo (II) de medios acuosos contaminados.

REFERENCIAS

1. Kennish, M. J., 1992. Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
2. Cushnie, G.C., 1985. Electroplating wastewater pollution control technology. Pollution Technology Review No. 115, Noyes Publications, Park Ridge, N. J., pp. 96–112 y 181- 197.
3. Paknikar, K.M., Palnitkar, U.S. y Puranik, P. R. 1993. Biosorption of metals from solution by micelial waste of *Penicillium chrysogenum*. Biohydrometallurgical Technologies. Ed. by Torma, A.E., Apel, M.L. y Brierlay, C.L., The Mineral, Metals and Materials Society. 229-235.
4. Modak, J.M. y Natarajan, K.A., 1995. Biosorption of metals using nonliving biomass. Minerals and Metalurgical Processing, 12 (4): 189–196.
5. Volesky, B. and Holan Z.R., 1995. Biosorption of heavy metals. Biotechnol. Prog. 11(3): 235–250.
6. Park, D., Yun, Y.S., Jo, J.H., Park, J.M. 2005. Mechanism of Cr(VI) by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. Water Res. 39, 533–540.
7. Darnall, D. W., Greene, B., Henzl, M. T., Hosea, J.M. Mc Pherson, R.A. y Alexander, M.D. 1986. Selective recovery of gold and other metal ions from algae biomass. Environmental Science Technology, 20(2): 206-208.
8. Yun, Y.-S., Park, D., Park, J. M., Volesky, B., 2001. Biosorption of Cr(III) on the brown seaweed biomass. Environ. Sci. Technol. 35 (21), 4353–4358.
9. Gupta, V.K., Shrivastava, A.K., Jain, N., 2001. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* sp. Water Res. 35(17), 4079–4085.

- 10 Suzuki Y., Kametani T., Maruyama T. 2005. Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving *Ulva* seaweed as biosorbent. *Water Res.* 39 (9): 1803–1808.
11. Garza-González M. T., 2005. Aislamiento de microorganismos con capacidad para tolerar y remover Pb(II), Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Zn(II) y Ni(II). Tesis doctoral.
12. Almaguer Cantú V. 2005. Estudio de la capacidad de reutilización de las biomasas *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. en la absorción de metales pesados. Tesis para grado de Licenciatura, FCQ, UANL. pp 30-45.
13. Bai, R.S., Abraham, T.E., 2003. Studies on Cr(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass. *Bioresour. Technol.* 87(1): 17-26.
14. Dong X., 2004. A comparative study of Cu (II) biosorption on Ca-alginate and immobilized live and inactivated *Cladosporium* sp. *J. Environ Biol.* 25(3):337-41.
15. Khoo K., Ting Y. 2001. Biosorption of gold by immobilized fungal biomass. *Biochem. Eng. J.* 8(1):51-59.
16. Arica MY, Bayramoglu G., Yilmaz M., Bektas S., Genc O. 2004. Biosorption of Hg²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. *J. Hazard Mater.* 18;109(1-3):191-9.
17. Lebeau T., Bagot D., Jezequel K., Fabre B. 2002. Cadmium biosorption by free and immobilised microorganisms cultivated in a liquid soil extract medium: effects of Cd, pH and techniques of culture. *Sci Total Environ.* 27;291(1-3):73-83.
18. Figueira M. and B. Volesky. 2000. Biosorption column performance with a metal mixture. *Environ.Sci. Technol.* V. 34, 4320-4326.
19. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 2003. Fenómenos de transporte. Ed. Reverté, S.A., México. ISBN 968-6708-17-0.
20. Demain A.L., Solomon N.A., 1986. Manual of industrial microbiology and technology. American Society for Microbiology, Washington DC.



Foro de discusión entre científicos/tecnólogos japoneses y sus homólogos mexicanos para el intercambio de ideas en el campo de los materiales funcionales.

TEMAS:

- **Nano and Structural Materials:**
Multi-Functional and Nanostructured Materials, Mechanical Behaviors of Materials, Structural Materials.
- **Environmental materials and Energy:**
Research and Development of Photocatalysis, Catalysis and Porous Materials, Fuel Cells, Advanced Ceramics for Clean Energy Applications.
- **Advanced Materials:**
Synthesis and Characterization, Biomaterials, Composites, Novel Processes of Ceramics, Computational Materials Science, Medical Applications

Para más información visitar
<http://japmexsym.fic.uanl.mx>