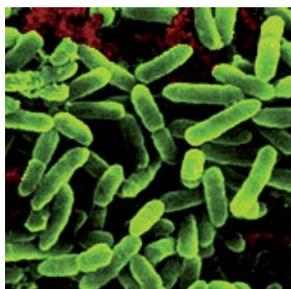


Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa

Erik Daniel Reyes Toriz, Felipe de Jesús Cerino Córdova, Martha Alicia Suárez Herrera
Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, UANL.
toriz79@yahoo.com.mx , felipejccuanl@yahoo.com.mx



Pseudomonas aeruginosa

RESUMEN

El incremento en los niveles de contaminación del agua por metales pesados ha resultado en un aumento en la investigación y el desarrollo de métodos más efectivos para su eliminación. Existen varios métodos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales aunque la mayoría crean otro problema ambiental o son pocos rentables. Debido a su efectividad y bajo costo de operación, la combinación de un método tradicional como la adsorción con un método nuevo como la biosorción, es muy prometedora para reducir los niveles de metales pesados en efluentes provenientes de la pequeña y mediana empresa. Este artículo presenta los últimos logros alcanzados por la combinación de estos métodos.

PALABRAS CLAVE

Adsorción, biomasa , biosorción, carbón activado, metales pesados,

ABSTRACT

The growing levels of pollution in water by heavy metals have raised the concern in the research and development of better methods to eliminate this problem. There are several methods to eliminate heavy metals from industrial effluents although most of them tend to create new environmental problems or are not cost effective. The combination of a traditional method as adsorption with a modern one such as biosorption seem to be very promising to lower the levels of heavy metals in small and medium industry effluents due to its low operation cost and high effectiveness. This paper discusses the latest achievements reached by the combination of this two methods.

KEY WORDS

Activated carbon, adsorption, biomass, biosorption, heavy metals.

INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación por la contaminación ambiental, ha dado como resultado un aumento en la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad cada vez más estricta. Como resultado, la introducción de tecnologías limpias en los procesos industriales ha logrado disminuir las descargas de sustancias contaminantes al medio ambiente. A pesar de todo, en la mayoría de las empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones bajas de sustancias contaminantes.

Dentro de los efluentes líquidos industriales, uno de los contaminantes que más afectan al medio ambiente es el de los metales pesados. Estos están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su no biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos. Aunque en este grupo se incluyen elementos esenciales para el crecimiento, reproducción y/o supervivencia de los organismos vivos, otros muchos pueden causar graves problemas.¹

La Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA),² considera que el berilio y el mercurio son los dos elementos más peligrosos, debido a esto, su uso en los sectores industriales a nivel mundial ha disminuido. Otros metales que han sido definidos como elementos peligrosos, son el cadmio, el plomo, el cromo, el cobre, el manganeso, el níquel, el zinc, el cobalto y el estaño.

Para el tratamiento de los efluentes líquidos que contienen metales pesados, existen diferentes métodos físico-químicos, siendo los de mayor auge en la actualidad los siguientes: precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción.

Estos, aunque efectivos presentan varias desventajas cuando son aplicados a efluentes industriales constituidos por soluciones metálicas diluidas, entre las cuales podemos mencionar los costos importantes en términos energéticos y/o de consumo de productos químicos (ver tabla I). Además, la precipitación química aunque efectiva para la eliminación de metales pesados, crea un nuevo problema ambiental: el de los lodos que después tendrán que ser almacenados.³

Actualmente, se están desarrollando nuevas tecnologías para la eliminación de metales pesados, las cuales se pretende tengan bajos costos de operación y sean fáciles de implementar. Estos dos factores son necesarios para hacerlas atractivas para pequeñas y medianas empresas, las cuales cuentan con recursos económicos muy restringidos para tener un sistema de protección ambiental adecuado y que se ven en la necesidad de tratar sus efluentes para que estos cumplan con la normatividad vigente. Además las nuevas tecnologías pretenden desarrollar sistemas de tratamiento que no solamente sirvan para la remoción de metales pesados sino para la remoción

de otros contaminantes, tales como los compuestos orgánicos que muchas veces constituyen una parte importante de los efluentes líquidos industriales.

BIOSORCIÓN

A partir de la década de los ochentas se empezaron a demostrar las capacidades que tienen varios microorganismos para remover grandes cantidades de metales pesados de efluentes líquidos. Estas capacidades han sido estudiadas con la finalidad de desarrollar nuevos sistemas de tratamiento que puedan reemplazar de una manera eficiente a los métodos de tratamiento convencionales.²

El proceso de biosorción puede ser definido como la captación de contaminantes (metales pesados en este caso) desde una solución acuosa por un material biológico a través de mecanismos fisicoquímicos o metabólicos.¹ Como los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales. Los dos mecanismos diferenciados para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa son:

- Bioacumulación. Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas (figura 1)
- Bioadsorción. Basada en la adsorción de los iones en la superficie de la célula. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática (figura 2)

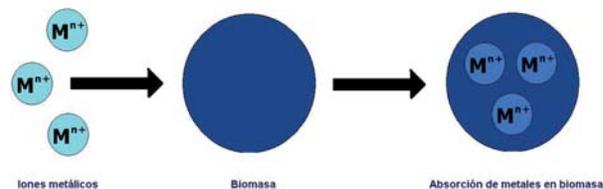


Fig. 1. Bioacumulación de metales pesados.

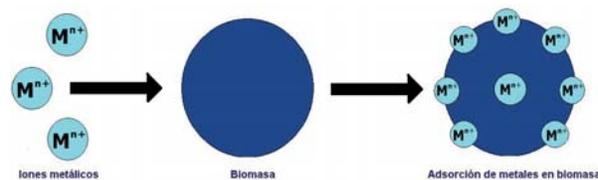


Fig. 2. Bioadsorción de metales pesados.

Tabla I. Ventajas y desventajas de los tratamientos fisicoquímicos.⁴

Método	Ventajas	Desventajas
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> ● Simplicidad de operación. ● Alto nivel de eliminación de metales pesados. ● Bajo costo de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> ● La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento. ● No es selectivo. ● Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente. ● Generación de lodos con alto costo de tratamiento.
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> ● Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones. ● Presentan alta selectividad. ● Es posible la recuperación de los metales por electrólisis. 	<ul style="list-style-type: none"> ● La presencia de Calcio, Sodio y Magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina. ● La posible competencia entre metales pesados y otros cationes. ● Las resinas no son muy tolerantes al cambio en pH. ● Los materiales orgánicos pueden envenenar la resina. ● La solución contaminada debe de ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión.
Ósmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> ● Altos niveles de remoción. ● Es un proceso fácilmente automatizado. ● No hay cambio en la composición química de las aguas residuales. ● La recuperación de metales pesados es posible. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH. ● Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas. ● Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento. ● Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturación de la membrana. ● Alto costo por reemplazar la membrana. ● Es necesario separar las partículas insolubles o en suspensión para evitar saturación de las membranas.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> ● Altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal. ● Fácil de operar. ● Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes. ● La recuperación de metales pesados es posible. ● El adsorbente puede ser regenerado. 	<ul style="list-style-type: none"> ● El costo del adsorbente y su regeneración pueden ser muy altos. ● La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH. ● Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.

La remoción y recuperación de metales pesados de efluentes líquidos por el mecanismo de biosorción ha sido mencionado en varias publicaciones utilizando diferentes combinaciones de metales y biosorbentes. Sus ventajas más evidentes en comparación con los métodos tradicionales son:

- Uso de materiales renovables que pueden ser producidos a bajo costo.
- Alta capacidad para acumular iones metálicos de manera eficaz y rápida.
- Capacidad de tratar grandes volúmenes de agua contaminada debido a la rapidez del proceso.

- Alta selectividad en relación a metales específicos.
- Capacidad de manipular varios metales pesados y mezclas de residuos.
- Gran reducción en el volumen de los residuos peligrosos producidos.
- Bajo capital invertido.
- Actúa bajo un amplio rango de condiciones fisicoquímicas incluyendo temperatura, pH y presencia de otros iones.

SOPORTES DE INMOVILIZACIÓN DE BIOMASA

El uso de biomasa en suspensión tiene algunas desventajas, una de las cuales es la separación final del efluente y la biomasa. Como el diseño de reactores para la remoción de metales pesados a partir de efluentes líquidos debe considerar un contacto óptimo entre éstos y la biomasa, se ha considerado el uso de diferentes tipos de soportes para la inmovilización de la biomasa con la finalidad de lograr una mayor eficiencia de eliminación de metales pesados. Esto se logra evitando que el biosorbente sea removido del reactor en la corriente de salida y al mismo tiempo se obtiene una mayor estabilidad mecánica disminuyendo de esta manera los esfuerzos de corte que podrían dañar la estructura del microorganismo, lo cual afecta su eficiencia en la eliminación de los metales pesados.

Uno de los materiales que se han estudiado como soporte de biomasa es el carbón activado. Su alta porosidad y su gran superficie específica (la cual puede ir de varios cientos hasta dos mil metros cuadrados por gramo)⁷ hacen que el carbón activado sea un material idóneo para que se lleve a cabo el proceso de adsorción de metales pesados (figura 3). Además éste es capaz de fijar compuestos orgánicos presentes muchas veces en aguas residuales.⁸ Otra razón por la cual se utiliza el carbón activado para la adsorción es su bajo costo, ya que es un producto abundante que se obtiene como subproducto de la producción de aceite a partir de coco, oliva y el procesamiento de la caña de azúcar por mencionar solamente algunos productos agrícolas.

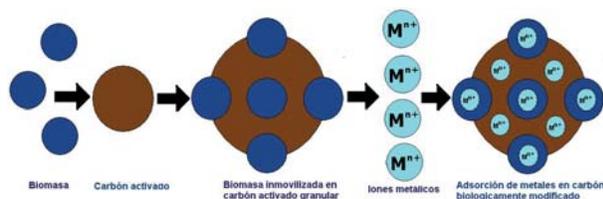


Fig. 3. Adsorción de metales sobre soportes modificados biológicamente.

Estudios experimentales de biomazas inmovilizadas en diferentes soportes

Mihova St. *et al.* (2001), estudiaron la cinética de crecimiento y biosorción de Cu (II) utilizando cuatro tipos de biomasa: *Aspergillus niger*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Saccharomycopsis lipolytica* y

Saccharomyces cerevisiae. Los mejores resultados de biosorción se obtuvieron con los microorganismos *S. cerevisiae* y *Ph. chrysosporium*. Otro de los factores evaluados fue el efecto de la concentración del metal sobre el crecimiento, observándose que cuando la concentración inicial de metal alcanzaba 250mg/L se obtenía un periodo de adaptación mayor y una cantidad de biomasa, al final del experimento, menor con respecto a soluciones metálicas más diluidas. Con respecto a los estudios cinéticos de biosorción del Cu(II) se observó que el 75% del metal inicial fue removido en las primeras 6 horas.⁶

Da Costa A. y Pereira D.F. (2001), realizaron estudios concernientes a la acumulación de zinc, cobre, cadmio y plomo sobre varios tipos de microorganismos del genero *Bacillus*. Las capacidades máximas de adsorción reportadas fueron de 6.4 mol de Cu/g biomasa, 5.0 mol de zinc /g biomasa, 11.8 mol de cadmio /g biomasa y 1.8 mol de plomo /g biomasa para *Bacillus sp.*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus sphaericus* y *Bacillus subtilis*, respectivamente. Las soluciones de metales iniciales utilizadas variaron entre los rangos de 1 y 88 mg/L y el pH de entre 7.4 y 7.6.⁹

Boddu V. *et al.* (2003), llevaron a cabo estudios preparando un nuevo biosorbente, el cual consistía de soportes de alúmina cerámica recubiertos con quitosán. Los estudios realizados tenían como fin el de evaluar la influencia del pH y de la adsorción de los iones sulfato y clorato sobre la eliminación de Cr(VI) en soluciones sintéticas y de campo. La comparación de los resultados mostró que el complejo de quitosán tiene una mayor capacidad de adsorción de cromo con respecto a otros tipos de biosorbente encontrados en la literatura. La isoterma de Langmuir fue utilizada para modelar los datos experimentales obteniéndose un valor máximo de 153.8 mg/g de quitosán.¹⁰

Días M.A. *et al.* (2002), efectuaron pruebas de remoción de metales pesados (Ni^{2+} , Cr^{6+} y Fe^{2+}) utilizando *Aspergillus terreus* suspendido en una matriz de poliuretano. Las capacidades de adsorción máxima obtenidas fueron 164.5, 96.5 y 19.6 mg/g de biomasa de hierro, cromo y níquel, respectivamente.¹¹

Uschida M. *et al.* (2001), realizaron pruebas experimentales utilizando carbón activado como soporte para determinar la capacidad de adsorción

de hierro en presencia de cloroformo. Las máximas capacidades de adsorción reportadas fueron de 18.5 mg Fe / g de C y de 10.4 mg Cloroformo /g de C utilizando soluciones iniciales conteniendo 1.5 mg Fe(III)/L y 1.0 mg Cloroformo/L.⁸

Quintelas C. y Tavares T. (2001), estudiaron la biosorción de metales pesados por una cepa de *Arthrobacter viscosus* inmovilizada en carbón activado granular en un reactor de lecho fijo. En la pruebas realizadas en el reactor, un tiempo de residencia de 1.2 min y concentraciones iniciales (4-11 mg de metal/L) de Cr(VI) y Cd(II), fueron utilizadas, obteniéndose remociones comprendidas entre 50-100% y 20-100%, respectivamente. Para las concentraciones iniciales de 10 mg Cr/L y 11 mg Cd/L, la cantidad final adsorbida fue de 8.5 mg de Cr/g de biosorbente y 4.2 mg de Cd/g de biosorbente, respectivamente.¹²

Rivera-Utrilla J. *et al.* (2003), efectuaron experimentos de biosorción de metales pesados (Pb, Cd y Cr) utilizando una cepa de *Escherichia coli* sobre un soporte de carbón activado. Los valores de la capacidad de adsorción alcanzados fueron de 26.4, 7.7 y 3.3 mg de metal adsorbido/g biosorbente, para el Pb(II), Cd(II) y Cr(VI), respectivamente.¹³

En la tabla II, se muestran las capacidades de adsorción obtenidas con diferentes microorganismos inmovilizados sobre diversos soportes. Estos valores, nos dan una idea clara de la factibilidad de utilizar

este bioproceso y además, se muestran los rangos de soluciones metálicas diluidas que pudieran tratarse, así como las capacidades de adsorción que pudieran ser obtenidas al emplear este tipo de tratamiento. Es importante tener cuidado con el manejo de esta información, debido a que es imposible hacer una comparación entre ellos para elegir la mejor combinación microorganismo-soporte dadas las diferentes condiciones experimentales utilizadas en los estudios encontrados en la literatura. Por lo tanto, para una aplicación particular, es imprescindible efectuar pruebas experimentales de adsorción a fin de determinar las condiciones óptimas de operación.

CONCLUSIONES

Los estudios realizados en los últimos años aportan información que muestra un aumento en la capacidad de adsorción del carbón activado cuando se lleva a cabo una modificación biológica del mismo con biomasa. Estos datos muestran la factibilidad de utilizar sistemas de biosorción a nivel industrial en efluentes líquidos, constituidos por soluciones metálicas diluidas en presencia de compuestos orgánicos ya que estos podrán ser captados por el carbón activado, mientras que los iones metálicos pueden ser adsorbidos tanto en el biofilm como en el carbón activado. Este tratamiento aparte de ser robusto y selectivo es muy factible que sea de bajo costo debido a la utilización de biomasa surgida

Tabla II. Capacidades de adsorción de metales pesados para biomasa con diferentes materiales como soporte. BM: Biomasa C: Carbón activado

Tipo de biomasa y de soporte.	Metal	PH	T(°C)	Químico añadido	Resultados
Quitosán inmovilizado en alúmina cerámica. ¹⁰	Cr(VI)	2-12	25	No Aplica	La capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) utilizando el modelo de Langmuir fue de 153.85 mg de metal adsorbido/g quitosán.
<i>Aspergillus terreus</i> fijado en una matriz de poliuretano. ¹¹	Ni(II) Cr(VI) Fe(III)	1	25	Glucosa	Las capacidades máximas de adsorción del hierro, cromo y níquel fueron de 164.5, 96.5 y 19.6 mg/g de BM, respectivamente.
<i>Arthrobacter viscosus</i> inmovilizada en carbón activado granular. ¹²	Cr(VI) Cd(II)	6	25	No aplica	La cantidad final adsorbida fue de 8.5 mg Cr/gC y de 4.2 mg Cd/gC partiendo de una concentración inicial de 10 mg Cr/L y 11 mg Cd/L.
<i>Escherichia coli</i> inmovilizada en carbón activado. ¹³	Cr(VI) Cd(II) Pb(II)	6.6-7.5	25	NaCl, MgCl, NaNO ₃ , CaCl ₂	La adsorción de Pb(II) 26.4 mg/g y Cd(II) 7 mg/g fue mejorada al inmovilizar la cepa en carbón activado. La capacidad de adsorción de Cr(VI) 3.3 mg/g disminuyó al inmovilizar el microorganismo.

como deshecho de algún proceso, lo cual lo hace sumamente atractivo para las industrias. Otra de las ventajas desde un punto de vista ambiental es que el biosorbente puede ser regenerado y la solución que continen el metal disuelto puede ser reutilizada en el proceso. En la revisión bibliográfica, se encontró que la eficiencia del bioproceso es función del microorganismo utilizado, de la naturaleza del soporte, del tipo de reactor y de las condiciones experimentales empleadas. Por lo cual, es imprescindible realizar pruebas experimentales para obtener la mejor configuración biomasa-soporte.

La resolución de este tipo de problemas ambientales, podría estar enfocado en tres diferentes vías de investigación: la optimización de los procesos tradicionales, la utilización de tecnologías limpias y la creación de nuevos procesos de tratamiento. El análisis de los diferentes estudios experimentales, nos permite vislumbrar el desarrollo de un bioproceso acoplado dos tipos de procesos: la adsorción con carbón activado y la biosorción con diferentes microorganismos que presenten una mayor capacidad de eliminación de metales con respecto a los encontrados en la literatura.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cañizares-Vilanova R.O. "Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana" *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 2000; No. 42, pp. 131-143.
2. Wase J., Forester C. "Biosorbents for Metal Ions" Ed. Tylor & Francis 3rd Edition. London 1997.
3. Volesky B., Naja G. "Biosorption: Application Strategies" On Line <http://www.biosorption.mcgill.ca/publication/BVibs05.pdf>
4. Cerino-Córdova F.J. "Utilisation de tissue de carbone activé biologiquement modifié par A. Ferrooxidans dans des procédés biologique et bioélectrochimique". Tesis de doctorado en Génie des Procédés del Institut National Polytechnique de Grenoble. 2003.
5. Flores J., Ly M., Huanambal N., Maldonado H. "Bioremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción". *Revista del Instituto de investigación de la facultad de geología, minas, metalurgia y ciencias geográficas*. 2001; Vol. 4, No. 7.
6. Mihova St., Godjevargova T. "Biosorption of Heavy Metals from aqueous solutions". 2001; Vol. 19. No. 08. On line.
7. Baçaoui A., Dahbi A. "Experimental design to optimize preparation of activated carbons for use in water treatment". *Environ. Sci. Technol.* 2002; No. 36, pp. 3844-3849.
8. Uschida M., Kawasaki U. "Competitive adsorption of chloroform and iron ion onto activated carbon" *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999; No. 220, pp. 406-409.
9. Da Costa A., Pereira F. "Bioaccumulation of copper, zinc, cadmium and lead by *Bacillus* sp., *B. cereus*, *B. sphaericus* and *B. subtilis*" *Brazilian Journal of Microbiology*. 2001; No. 32, pp. 1-5.
10. Boddu V., Krishnaiah A., Talbot J., Smith E. "Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent." *Environ. Sci. Technol.* 2003; No. 37, pp. 4449-4456.
11. Dias M.A., Pimentel P., Lacerda I. "Aspergillus terreus strain immobilized in a polyurethane matrix" *Lett Appl Microbiol.* 2002; No. 34, pp. 46-50.
12. Quintelas C., Tavares T. "Removal of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solutions by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon" *Biotechnology letters*. 2001; No. 23, pp. 1394-1353.
13. Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M.A., Moreno-Castilla C. "Bioadsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions" *Carbon*. 2003; No. 41, pp. 323-330.