

Biosorción de metales pesados en medio líquido por *Spirulina maxima* (*Arthrospira*)

Daniel Hernández Villagrán¹

Jorge Antonio Torres²

Muñoz, Ricardo Aguilar López²

Ignacio García Martínez¹

Alma Rosa Domínguez Bocanegra²

Resumen

Los metales pesados son considerados los contaminantes inorgánicos más peligrosos para el medio ambiente, por tal motivo es necesario proponer nuevas técnicas para remoción de los mismos, ya que los métodos fisicoquímicos convencionales, resultan muy costosos y no son efectivos para la eliminación de pequeñas concentraciones de metales. El proceso de biosorción no pretende sustituir a dichos métodos, sino complementarlos, ya que además de ser eficiente a bajas concentraciones, es un proceso económico.

El objetivo del presente estudio fue estudiar la capacidad de biosorción y remoción de metales pesados, como el cadmio, plomo y níquel, utilizando la biomasa de *Spirulina maxima* (*Arthrospira*) aislada, del Río de los Remedios. Los resultados mostraron que la biomasa de *S. maxima* es capaz de remover y bioadsorber metales pesados presentes en un medio líquido, debido a sus condiciones de cultivo y a la composición de su pared celular.

Acerca de los autores...

¹. Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec.

². Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

Introducción

Desde la Revolución Industrial, los avances tecnológicos han traído consigo la explotación de los recursos naturales y un desequilibrio en los ciclos biogeoquímicos. De hecho, el crecimiento demográfico en zonas urbanas y la rápida industrialización, han provocado serios problemas de contaminación y deterioro del ambiente y de salud pública, sobre todo en los países en vías de desarrollo como el nuestro.

Dentro de estos desequilibrios, se encuentra la reducción del poder de autopurificación del agua, la cual es contaminada por agentes físicos, químicos y biológicos. Los metales pesados son los contaminantes químicos, que han sido considerados como los agentes inorgánicos más importantes en el medio ambiente, por causar graves problemas al hábitat, debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida. (Atkinson *et al.*, 1988; Cunningham, 2001; Vásquez, 2005).

A pesar de que algunos de estos metales son esenciales para el desarrollo normal de los organismos, dichos contaminantes no se pueden degradar ni biológica ni químicamente en la naturaleza (Vásquez 2005). Por tal motivo, una vez volcados al medio ambiente, sólo pueden distribuirse entre los entornos aire - agua - suelo, en ocasiones cambiando su estado de oxidación, o incorporándose a los seres vivos.

Existen varios métodos para la remoción de metales pesados, como la precipitación, filtración por membrana, oxidación o reducción química, etcétera. Pero en muchas ocasiones, esas técnicas resultan inefectivas o caras, especialmente cuando las concentraciones están por debajo de los 100 mg/l¹. (Volesky, 1990; Hong & Shan-shan 2005). Por ello se requieren nuevas tecnologías, que puedan reducir su presencia a niveles aceptables, de acuerdo

con las normas de calidad del agua, y a costos razonables.

El proceso de biosorción también representa una alternativa para recuperar metales valiosos, ya que a través de tratamientos ácidos a la biomasa y al sobrenadante, el metal puede ser recobrado (Chojnacka & Chojnacki, 2005).

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (solvente, que normalmente es el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, por ejemplo metales pesados). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos fisicoquímicos mencionados anteriormente. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido o a la biomasa, es decir, hasta que la pared celular, o sitio en el que se fija el metal a la biomasa o microorganismo se satura.

Comparando la capacidad de biosorción de algunas biomasas microbianas, como bacterias, hongos, levaduras y algas, estas últimas presentan la mayor capacidad de biosorción (Doshi *et al.*, 2006), debido a la composición de su pared celular, la cual contiene grupos funcionales que pueden generar enlaces con los iones metálicos.

Entre los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad de los metales pesados, se encuentran:

- 1) El desplazamiento de los iones metálicos esenciales de biomoléculas y bloqueo de sus grupos funcionales.
- 2) Modificación de la conformación activa de biomoléculas, especialmente enzimas y poli-nucleótidos.
- 3) Ruptura de la integridad de biomoléculas.

4) Modificación de otros agentes biológicamente activos. (Ochiai, et al., 1987).

La presencia de contaminantes en el agua, y en particular de los metales pesados, requiere de técnicas que sean eficientes en la remoción de estos contaminantes a concentraciones relativamente pequeñas, ya que los métodos existentes no son eficientes en ese caso, por lo que la utilización de microorganismos o biomasas como la *Spirulina maxima* representa una alternativa a los métodos convencionales para la remoción de metales pesados (biosorción).

Microorganismo

Spirulina maxima (*Arthrospira*) aislada del Río de los Remedios, en el Laboratorio de Biorremediación del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec.

Materiales y métodos

Cinética de remoción de metales

Los experimentos se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de 1000 ml de capacidad total, conteniendo 800 ml de medio de cultivo Zarrouk modificado y 10% de inóculo v/v en fase exponencial de crecimiento. Después de 96 horas, se adicionaron simultáneamente y en forma paralela, los metales cadmio, plomo y níquel en concentraciones de 5, 10 y 20 ppm, respectivamente, a partir de soluciones de Acetato de cadmio $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$, $2\text{H}_2\text{O}$, Carbonato de plomo PbCO_3 y Cloruro de níquel NiCl_2 . Los cultivos fueron incubados a temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$), aireación 0.5 vvm, agitación 100 rpm, fotoperíodo natural (luz solar). Se tomaron muestras cada 20 minutos durante la primera hora, cada 30 minutos durante la segunda hora y cada hora hasta completar 4 horas; posteriormente, se tomó la muestra cada 24 horas.

Finalmente, la cuantificación de metales pesados se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Varian 20 A Plus. Todos los experimentos se efectuaron por triplicado.

Evaluación de la capacidad de biosorción

La capacidad de adsorción (q) se define como la masa de sorbato adsorbida por unidad de masa adsorbente. El cálculo de la capacidad de biosorción está basado en el balance de masas (1) (2), ya que el sorbato, al no estar en la solución, se encuentra en el adsorbente:

$$V(C_i) = \text{sorbato total en el sistema} \quad (\text{mg}) \quad (1)$$

$$V(C_e) = \text{sorbato en la solución (mg)} \quad \text{cuando se alcanzó el equilibrio.} \quad (2)$$

Donde:

V: Volumen de la solución que contiene el sorbato [L]

C_i : Concentración inicial del sorbato [mg L^{-1}].

C_e : Concentración en equilibrio del metal (sorbato) en solución [mg L^{-1}].

La Capacidad de adsorción (3) se calcula por la diferencia entre la concentración del metal en la solución antes y después de que la biosorción haya tenido efecto.

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3)$$

Donde:

V: Es el volumen de la solución que contiene el sorbato [L]

$C_i - C_e$: Concentración inicial y en equilibrio del metal en solución. Ambas concentraciones son determinadas analíticamente [mg L⁻¹].

m: masa del sorbente seco agregado [g]

La eficiencia del proceso de biosorción se puede calcular por medio del porcentaje de remoción (4), de la siguiente ecuación:

$$\% = \frac{(C_i - C_e)100}{C_i} \quad (4)$$

Donde:

C_i Concentración inicial del sorbato [mg L⁻¹].

C_e Concentración en equilibrio del metal (sorbato) en solución [mg L⁻¹].

Resultados

Biosorción de cadmio por *S. máxima*

En la Figura. 1 podemos observar que la concentración del metal a 20, 10 y 5 ppm Cd²⁺, disminuye conforme transcurre el tiempo, al estar en contacto con la biomasa de *S. maxima*, alcanzando un estado casi estacionario a partir de la segunda y cuarta hora, respectivamente. Lo anterior, indica que se llevó a cabo el proceso de biosorción del metal en la biomasa de *S. maxima*. Nuestros resultados coinciden con lo reportado por Navarro *et al.*, 2004 y 2006, donde menciona que el proceso de biosorción ocurre durante los primeros minutos de contacto entre el metal y la biomasa.

La Figura 2 muestra la variación de la captación de adsorción de Cd²⁺ con respecto al tiempo, donde podemos observar que las capacidades máximas de adsorción para las concentraciones de 10 y 20 ppm de Cd²⁺ se alcanza a los 60 minutos, y para 5 ppm a los 90 minutos.

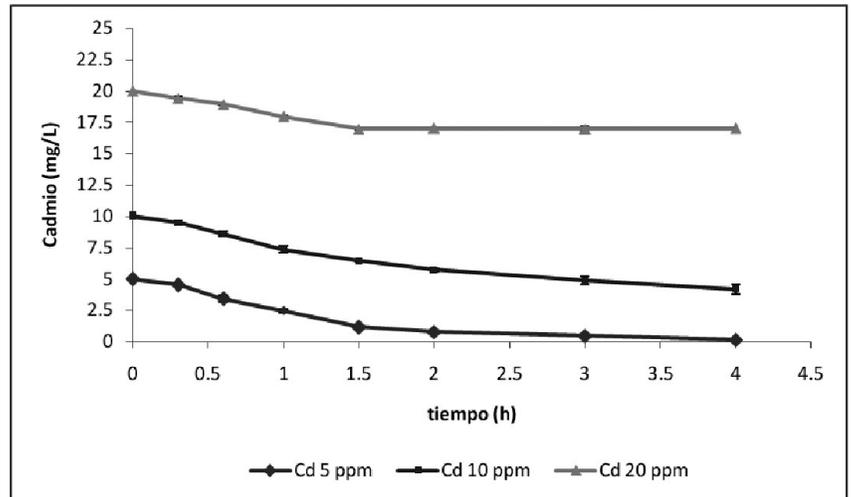


Figura 1

Kinética de biosorción de Cd²⁺ por *Spirulina maxima*, temperatura ambiente 28 ± 2°C, flujo de aire 0.5 vvm, fotoperiodo (luz natural).

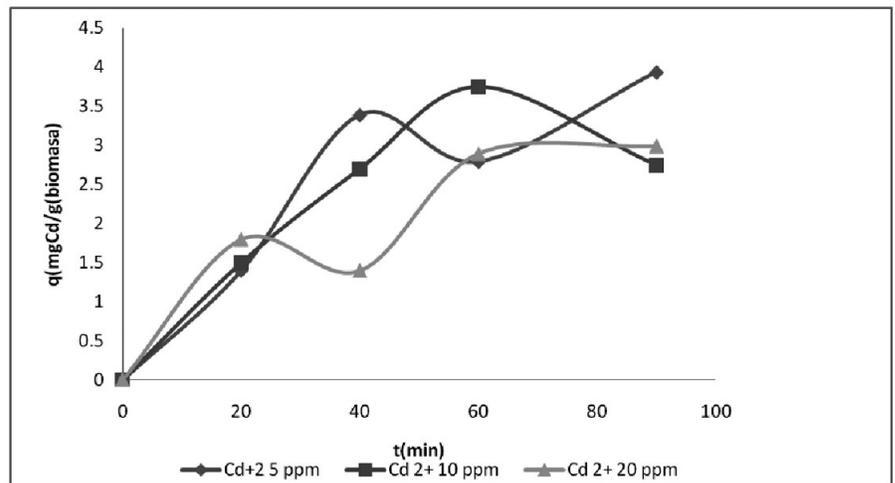


Figura 2

Variación de la capacidad de biosorción de Cd²⁺ por *Spirulina maxima*.

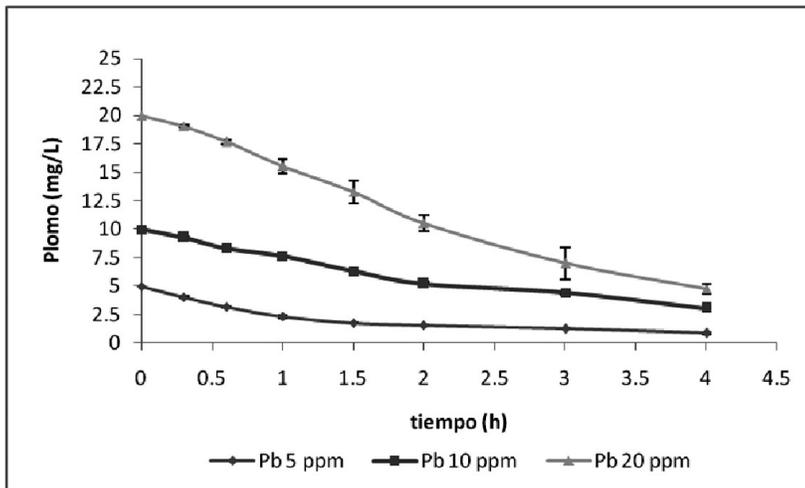


Figura 3

Cinéticas de biosorción de Pb^{2+} por *Spirulina maxima*, temperatura ambiente $28 \pm 2^\circ C$, flujo de aire 0.5 vvm, fotoperíodo (luz natural).

Biosorción de plomo por *S. maxima*

En la Figura 3, podemos observar claramente que cuando se adicionó 5, 10 y 20 ppm Pb^{2+} a los cultivos de *S. maxima*; fue disminuyendo la concentración del metal en el sobrenadante, mayormente en las dos primeras horas de contacto con *S. maxima*; posteriormente, la concentración disminuyó más lentamente, hasta alcanzar a las cuatro horas una disminución de más del 90% en todas las concentraciones, lo

que significa que existe una reducción de la velocidad en el proceso de biosorción después de la tercera hora.

Dicho proceso concuerda con lo reportado en el trabajo de Gutiérrez *et al.*, 1997, en donde se estudió la biosorción de plomo II con biomasa de *S. cerevisiae*, estableciendo que el proceso de biosorción es muy rápido, al captar 85% del metal en los primeros cinco minutos, y llegar al equilibrio a los 120 minutos, aproximadamente. En nuestro caso, el equilibrio se alcanzó a los 240 minutos, debido a que la superficie celular de la cianobacteria (por su complejidad química) es diferente a la de una levadura, y contiene más sitios activos o de atrapamiento que presentan una gran afinidad por los metales pesados; estos grupos se encuentran en los diferentes constituyentes de la pared celular (Brady y Duncan, 1993).

Capacidad de biosorción de Pb^{2+}

En la Figura 4 podemos observar la variación de la captación de adsorción de Pb^{2+} con respecto al tiempo, donde se ve claramente que las capacidades máximas de adsorción para las concentraciones de

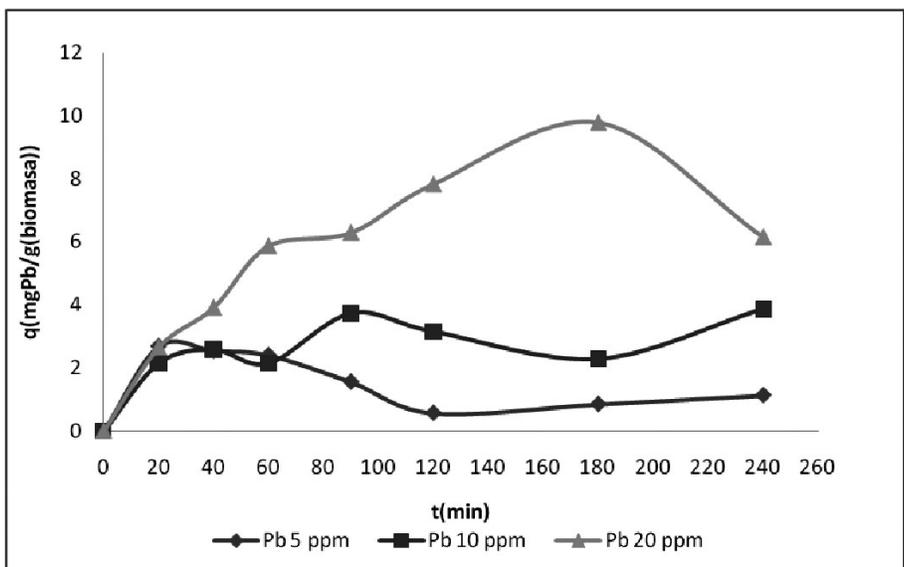


Figura 4

Variación de la capacidad de biosorción de Pb^{2+} por *Spirulina maxima*.

5, 10 y 20 ppm Pb^{2+} se obtuvieron a los 20, 90 y 180 minutos, respectivamente.

Biosorción de níquel por *S. maxima*

En la Figura 5 se observa el proceso de biosorción de níquel. Los resultados indican que a concentración inicial de 10 ppm Ni^{2+} , se alcanzó un estado estacionario a los primeros 60 minutos, indicando que el proceso de biosorción de níquel es el que se lleva a cabo con mayor velocidad. En concentración de 5 ppm Ni^{2+} , se consiguió dicho estado después de dos horas, y para 20 ppm Ni^{2+} el proceso también terminó después de la segunda hora, pero con la diferencia que después de ese tiempo, se presentan ligeras oscilaciones, indicando una probable desorción del metal, en razón de que el níquel es un metal altamente tóxico para la *Spirulina maxima*, debido a su alta electronegatividad, bajo peso atómico y bajo radio iónico (Quintelas et al., 2009). De acuerdo con el trabajo de Pawan, 2007, el níquel satura rápidamente la pared celular de las microalgas; después del tiempo de saturación, el Ni^{2+} puede entrar a la célula y dañarla hasta causar lisis celular.

Capacidad de adsorción de Ni^{2+}

La Figura 6 muestra la variación de la captación de adsorción de Ni^{2+} con respecto al tiempo, donde podemos ver que las capacidad máxima de adsorción a concentración de 5 ppm Ni^{2+} en las células de *S. maxima* se alcanzó a los 90 minutos, y para las concentraciones de 10 y 20 ppm Ni^{2+} a los 60 minutos.

En la Figura 7 se pueden ver los porcentajes de remoción del cadmio, plomo y níquel por *Spirulina maxima*. Con 5 y 10 ppm Cd^{2+} presentes en los cultivos de ésta, se alcanzó una remoción de 96.8% y 58%, respectivamente, mientras que en

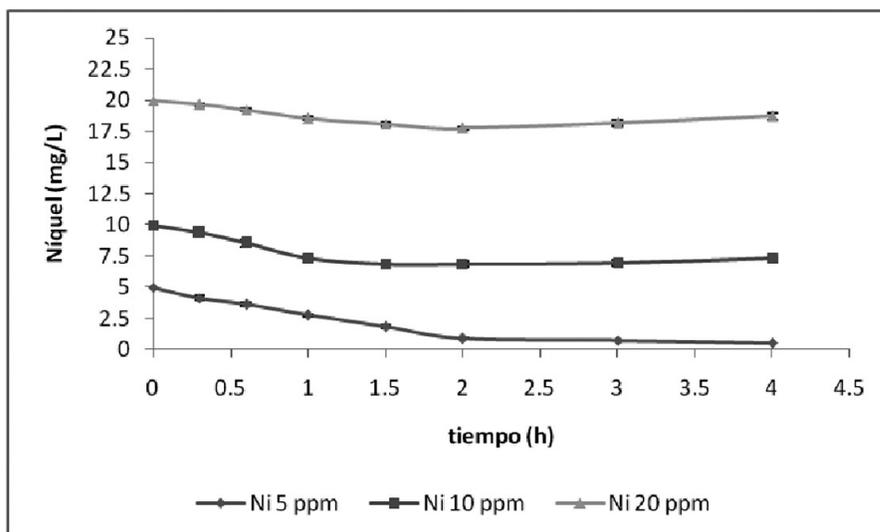


Figura 5

Cinéticas de biosorción de Ni^{2+} por *Spirulina maxima*, temperatura ambiente $28 \pm 2^{\circ}C$, flujo de aire 0.5 vvm, fotoperiodo (luz natural).

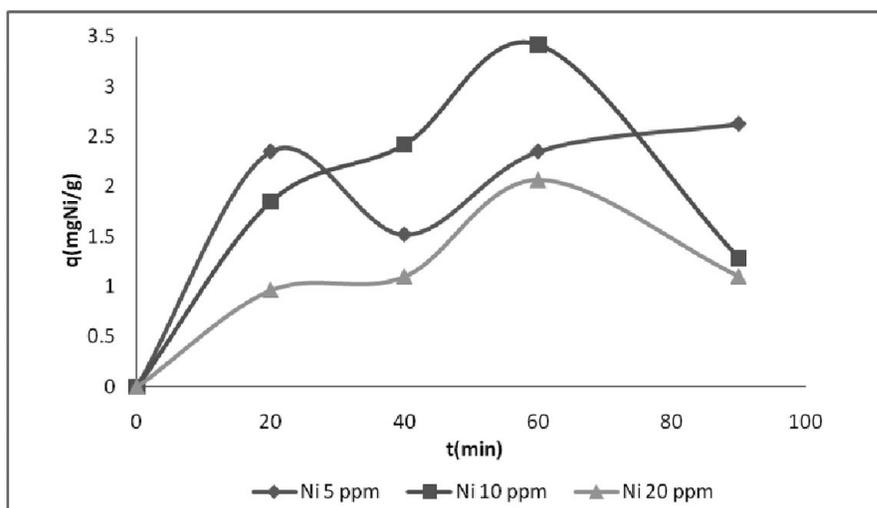


Figura 6

Variación de la capacidad de biosorción de Ni^{2+} por *Spirulina maxima*.

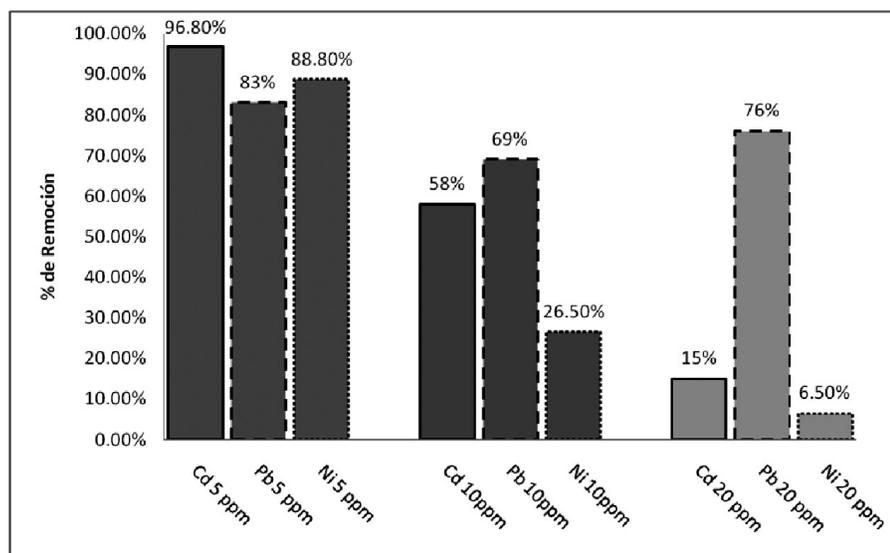


Figura 7

Porcentajes de remoción.

presencia de 20 ppm Cd^{2+} el porcentaje de remoción fue menor (15%), esto debido que en concentraciones mayores de 10 ppm Cd^{2+} es altamente tóxico para las células de *S. maxima*.

Por otro lado, podemos observar que se logró una remoción de plomo a 5 ppm y 10 ppm de 83% y 69%, respectivamente, mientras que a 20 ppm Pb^{2+} se alcanzó una remoción de 76%. A pesar de que el proceso de biosorción adquiere un estado estacionario más rápido para las concentraciones de plomo de 5 y 10 ppm, a 20 ppm se logró una remoción mayor que cuando se tenía 10 ppm Pb^{2+} en los cultivos de *S. maxima*.

Conclusión

Spirulina maxima es un excelente biosorbente de metales pesados como el cadmio y plomo, por lo que puede representar un alternativa para la remoción de metales pesados presentes en el agua residual del Río de los Remedios, así como para la eliminación de nitrógeno amoniacal, nitratos, fosfatos y ortofosfatos (Domínguez-Bocanegra et al., 2009).

No obstante que el níquel resultó ser un metal altamente tóxico para la biomasa de *Spirulina maxima*, se logró un alto porcentaje de remoción (88%) con 5 ppm Ni^{2+} , no así con los cultivos que contenían 10 y 20 ppm Ni^{2+} , donde sólo se consiguió un porcentaje de remoción de 26.5 y 6.5%, respectivamente.

Atkinson, B.W., F. Bux y H. C. Kassan (1998). "Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents". *Water SA*. 24:129-135.

Brady D., Stoll A. and Duncan J. R. (1994) "Biosorption of heavy metal cations by non-viable yeast biomass". *Environmental Technology*. Vol. 15, 429-438.

Chojnacka, K. Chojnacki, A., G.H. (2005). "Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere* 59:15-84.

Cunningham W.P., Saigo B.W. (2001). *Environmental Science: a global concern*. Sixth edition, McGraw – Hill, New York.

Domínguez-Bocanegra, A.R., Torres-Munoz, J.A., Carmona, R., Aguilar-López, R. (2009) "Theoretical-practical study on the removal of contaminants in Los Remedios River (State of Mexico)" *Ingeniería Hidráulica en México* 24, 2, pp. 81-91.

Doshi H, Ray A, Kothari IL, Gami B. (2006). "Spectroscopic and SEM studies on bioaccumulation of pollutants by algae." *Curr. Microbiol* 53:148–157.

Hong C, Shan-Shan P. (2005). "Bioremediation potential of *Spirulina*: Toxicity and biosorption studies of lead". *J. Zhejiang Univ. SCI* 6B:171–174.

Gutiérrez Cerón M.A., González González, L. R.; Sánchez Mora, E., Mellado Peralta D. (1997). "Biosorción de Pb 2+ por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae*".

Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales; AIDIS. Descentralización en la Gestión Ambiental. México, D.F., FEMISCA, p. 1-7.

Navarro A.E., Blanco D., Llanos B., Flores J. y Maldonado H. (2004). "Bioremediación de Cadmio (II) por desechos de algas marinas. Optimización del Equilibrio y Propuesta de Mecanismo." *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 70:147-157.

Navarro A.E, Karim P. Ramos, Rosario A. y Norma A. (2006) "Propiedades ácido-básicas de *Lentinus edodes* y cinética de biosorción de Cadmio (II)". *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales* 2: 47-54.

Pawan Raj Shakya (2007). "Nickel Adsorption by Wild type and Nickel Resistant Isolate of *Chlorella sp.*" *Pak. J. Anal. Environ. Chem*. Vol. 8, No. 1 & 2: 86 – 90.

Vásquez G.V. (2005). Biosorción de metales pesados en solución acuosa mediante biomasa bacteriana muerta. Tesis de licenciatura, Depto. de Química y Biología, Universidad de las Américas, Puebla, México, Cholula, Puebla.

Volesky B. (1990). "Biosorption of heavy metal". R. Boca Raton, FL: CRC Press. 36 p.