

BIOCAPTACIÓN DE METALES PESADOS PROVENIENTES DE EFLUENTES INDUSTRIALES EN CONTINUO

Margarita Ramírez^{*†}, Oscar Vasco^{*}, Leidy Rendón^{*}

**Universidad Pontificia Bolivariana, Cir. 1a #70-01, Medellín, Colombia.*

Recibido 22 Febrero 2012; aceptado 19 Mayo 2012
Disponible en línea: 26 Junio de 2012

Resumen: En el presente trabajo se realizó la bioadsorción de Cr(III), Cu(II) y Zn(II) provenientes de efluentes industriales utilizando como bioadsorbente levadura *Saccharomyces cerevisiae* residual de la industria cervecera, en sistema continuo. Los experimentos fueron realizados en continuo en una columna de PVC de 4.3 cm de diámetro y 140 cm de longitud. Se determinó el tiempo de ruptura del lecho (tb), el tiempo de saturación de la columna (ts) y longitud de la zona de transferencia de masa (Lm), entre otros. Los porcentajes de remoción fueron de 50%, 26% y 41% para el Cr(III), Zn(II) y Cu(II) respectivamente. Copyright © 2007 UPB.

Palabras clave: Biosorción, Metales Pesados, Residuos Industriales, *Saccharomyces cerevisiae*.

Abstract: This research was conducted on biosorption of Cr(III), Cu(II) and Zn(II) from industrial effluents using *Saccharomyces cerevisiae* yeast, residual brewing bioadsorbent, in continuous system. The experiments were carrier in PVC column 4.3 cm diameter and 140 cm length in continuous. The pH values for real solutions contained Cr(III), Cu(II) and Zn(II) were 3.34, 6.75 and 6.75 respectively. Bed rupture time (tb), Column saturation time (ts) and Length mass transfer zone (Lm), and others. Removal percentages for Cr(III), Zn(II) y Cu(II) were 50%, 26% and 41% respectively.

Keywords: Biosorption, heavy metals, industrial wastes, *Saccharomyces cerevisiae*.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados provenientes de las aguas residuales industriales de galvanoplastia, plásticos, pigmentos y minería son liberados en los sistemas acuáticos distribuyéndose en el ecosistema, tanto en el agua como en los sedimentos y biomasa, donde se acumulan y producen reservorios que de igual forma van afectar la vida silvestre y la salud humana ([Bermudez, et al., 2011](#); [Liang, et al., 2010](#); [Tsakovski, et al., 2012](#)).

Algunos metales podrían incluso ser transformados de formas poco toxicas a formas más toxicas en ciertos ambientes, de igual forma la bioacumulación y bioaumentación de los metales pesados en la cadena alimenticia podría dañar la actividad fisiológica normal de los humanos, conociendo que la concentración de estos se produce incluso en bajas concentraciones, aproximadamente 1,0 – 10 mg/L ([Wang & Chen, 2006](#)).

En la remoción de metales pesados tradicionalmente se utilizan procesos

Autor al que se le dirige la correspondencia:

[†] Tel. (+574) 4488388 ext14051, fax 4118779.

E-mail: margarita.ramirez@upb.edu.co (Margarita Ramírez-Carmona).

fisicoquímicos como precipitación, coagulación, oxidación-reducción, filtración, procesos electroquímicos, tecnología de membranas, intercambio iónico, entre otros (Romera, et al., 2008), en algunos casos el empleo de estos tratamientos resulta ineficiente, o su costo llega a ser prohibitivo, especialmente cuando los metales se encuentran en bajas concentraciones (< 100 mg/L) (Liang, et al., 2010).

En la actualidad se buscan métodos eficientes para captar los metales pesados de efluentes industriales. Levaduras, algas, bacterias, hongos y cierta flora acuática tienen la capacidad de concentrar metales a partir de soluciones acuosas diluidas y de acumularlas en su estructura microbiana, este fenómeno se denomina bioadsorción (White & Gadd, 1990). Este se ha convertido en una tecnología alternativa de tratamiento de aguas residuales por su disponibilidad local, viabilidad técnica de ingeniería, aplicabilidad y rentabilidad (Liang, et al., 2010).

La bioadsorción, definida como la transferencia de un soluto en un líquido o gas (adsorbato) hacia la superficie de un sólido (adsorbente), donde el soluto es retenido como resultado de atracciones intermoleculares con las moléculas sólidas (Godia & López, 2001). Éste proceso es semejante al de absorción, con la diferencia que en lugar de mezclarse completamente en la otra fase para estar en forma homogénea en su nuevo estado, simplemente se adhiere a la superficie del sólido adsorbente. En otras palabras la bioadsorción normalmente se refiere a la acumulación pasiva de iones metálicos por biomasa (células o enzimas), la cual puede estar activa o inactiva (estresada o muerta) (Volesky, 1990).

La bioadsorción de los metales pesados puede ser afectada por parámetros fisicoquímicos de la solución, tales como pH, fuerza iónica, temperatura, y por otras características de la biomasa (concentración, presencia de materia orgánica e inorgánica, grupos funcionales y pre-tratamientos) (Romera, et al., 2008).

En este trabajo se estudió la bioadsorción de cromo, cobre y zinc en continuo, empleando levadura *Saccharomyces cerevisiae* residual de la industria cervecera inmovilizada sobre piedra pómez en columna de PVC con diámetro de 4.3 cm y altura de 140 cm.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta investigación se realizó la metodología empleada por Ramírez et. al, (2012) (Carmona, et al., 2012) empleando efluentes reales de la industria de curtimbres para Cr(III) y de galvanoplastia para Zn(II) y Cu(II).

2.1. Bioadsorbente

El bioadsorbente empleado para realizar la bioadsorción de metales pesados fue la levadura *Saccharomyces cerevisiae* residual, proveniente de la industria cervecera.

2.2. Inmovilización del bioadsorbente

En esta inmovilización se utilizó piedra pómez residual granulada, proveniente de la industria textil del lavado de jeans, con un diámetro medio de 0.53 cm aproximadamente y un valor de porosidad experimental de lecho de 0.67. La levadura fue recirculada durante 8 días en un reactor de lecho fijo para garantizar la inmovilización. Para cuantificar la levadura inmovilizada se tomaron muestras al inicio y al final del proceso.

2.3. Construcción de las curvas de ruptura

Se realizaron curvas de ruptura empleando soluciones reales, en la Tabla 1 se encuentran las especificaciones de los efluentes a tratar.

Tabla 1. Condiciones de los efluentes a tratar

Ión metálico	Industria	pH	Concentración inicial (mg/L)
Cr(III)	Curtimbres	3.34	120
Zn(II)	Galvanoplastia	6.75	189
Cu(II)	Galvanoplastia	6.75	61

Las pruebas fueron realizadas en columnas de lecho fijo de PVC de 4.3 cm de diámetro e 140 cm de altura, empleando levadura residual inmovilizada y un caudal de 15 mL/min para el Cr(III) y 10 mL/min para Zn(II) y Cu(II) (Carmona, et al., 2012).

La alimentación en la columna se realizó mediante una bomba peristáltica (Cole Palmer, modelo 77201-60) con una manguera L/S 13 de 0.8 mm de diámetro interno permitiendo flujos de 0.36 a 36 mL/min. Las muestras del efluente

fueron recolectadas cada hora y sometidas a un análisis con el espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer, modelo 3100) para determinar la concentración de metal a la salida de la columna del Zn(II), Cu(II) y Cr total. Se cuantificó el Cr(VI) por espectrofotometría de UV-VIS empleando el método difenilcarbazida.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron ensayos para la biocaptación de metales pesados en sistema continuo mediante la construcción de curvas de ruptura para los iones metálicos, empleando soluciones reales provenientes de la industria; para el Cr(III), se empleó el agua residual de la industria del procesamiento de la piel bovino con un pH de 3.34 y para el Zn(II) y el Cu(II), se empleó el agua residual de baños de galvanoplastia con un pH 6.75.

El microorganismo empleado fue *Saccharomyces cerevisiae*, en primer lugar porque este microorganismo es fácil de cultivar a gran escala y con un buen rendimiento. En segundo lugar, la biomasa de *S. cerevisiae* puede obtenerse de diversas industrias de alimentos y bebidas, como subproducto de la industria, comparado con otros tipos de residuos de biomasa microbiana. De igual forma, es un organismo modelo para identificar el mecanismo de bioadsorción ([Wang & Chen, 2006](#)). De igual forma, se encontró que las células muertas de la *Saccharomyces cerevisiae* presentan la misma absorción o incluso superior, en comparación con las células vivas ([Wang & Chen, 2006](#)).

En la bioadsorción de iones de metales pesados, el pH es uno de los factores ambientales más importantes ([Wang & Chen, 2006](#)). La concentración de iones de hidrógeno es uno de los factores que afecta la bioadsorción, donde el incremento del pH por lo general provoca un aumento de la captación del metal, debido a la competencia iónica por los sitios activos ([Pagnanelli, et al., 2003](#)).

Estudios realizados por Carmona Ramírez et al., muestran que los valores óptimos de pH para la captación del Cromo total están entre 1 y 6 ([Carmona, et al., 2005](#)). Al igual, estudios realizados por Pagnanelli, et al., muestran un pH por encima de 5.0 para Zn y Cu ([Pagnanelli, et al., 2003](#)).

Las aguas residuales eran aguas que contenían mezclas de dos metales, o sea, en el agua de curtimbres, se presentaba mezcla de cromo trivalente y hexavalente, y en las aguas residuales de galvanoplastia una mezcla de iones de zinc bivalente y cobre bivalente, por lo que se puede esperar una competición entre ellos o bien que uno sea interferente del otro, lo cual es coherente con lo presentado por E. Romera y compañía, donde reportan que sistemas con presencia de más de un ion metálico afecta la captación de otro y muestra que la presencia de cobre en solución disminuye la captación del Zinc en un 80% ([Romera et al., 2008](#)).

La adsorción de metales pesados empleando *Geobacillus thermodenitrificans* G., fue sensible al pH, donde la absorción máxima para el Fe⁺³ se produjo a un pH de 6.5, para el Cr⁺³ de 4.5, para el Co⁺², para el Cu⁺² de 5, para el Zn⁺² de 6.0, para el Cd⁺² de 7.5, entre otros ([Chatterjee, et al., 2010](#)).

Por lo anterior, la técnica de inmovilización representa uno de los elementos clave para la práctica de bioadsorción, especialmente con presencia de biomasa muerta. Varios tipos de materiales de inmovilización fueron estudiados por Carmona Ramírez, et al., 2012 ([Carmona, et al., 2012](#); [Carmona, et al., 2005](#)).

En la [Figura 1](#), se presentan las curvas de ruptura para Cr(III), Zn(II) y Cu(II), ya que las aguas donadas por curtimbres en el transcurso de la investigación contenían ambas valencias de cromo, sin embargo en los últimos meses mejoraron el proceso de curtición de la piel al cromo, disminuyendo al 100% los contenidos de cromo hexavalente, este proceso solo se verificó con la cuantificación de Cr(VI) después de la corrida para la construcción de la curva de ruptura en los laboratorios del CIBIOT.

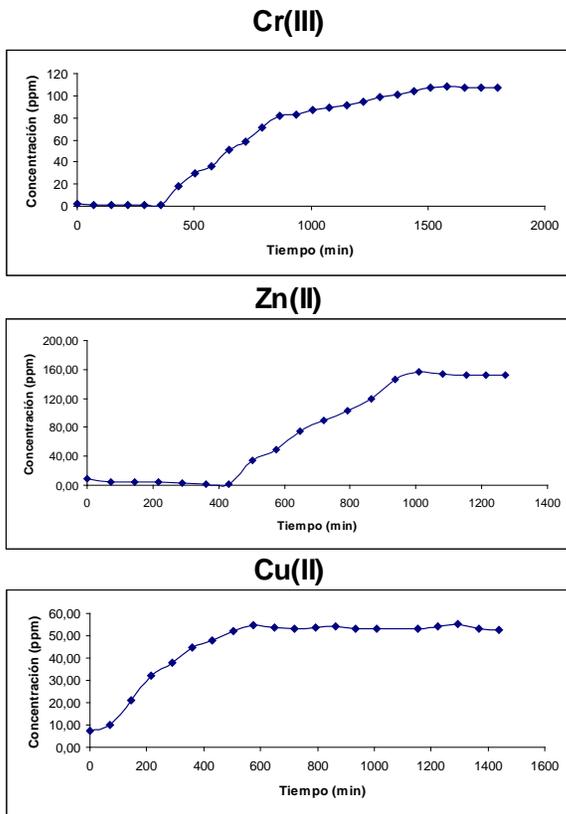


Fig. 1. Curvas de ruptura para Cr(III), Zn(II) y Cu(II) empleando soluciones reales.

Comparando las curvas de ruptura mostradas en la [Figura 1](#) con los resultados obtenidos por Ramírez et al 2007, donde trabajaron estas mismas curvas a las mismas condiciones solo que con soluciones sintéticas, se observa en las primeras se presenta un incremento en los tiempos de ruptura de 33% para Cr(III); 67% para Zn(II) y 100% para Cu(II). En general, las características en forma de “S” de las curvas mejoraron, para Cr(III), al inicio se presentan concentraciones de efluente iguales a cero, para Zn(II), la curva se hace más prolongada entre el punto de ruptura y el punto de saturación y para Cu(II), la curva presenta la característica de “S”, que no presentaba cuando se trabajó con una solución a partir de sales, sin embargo las concentraciones iniciales del efluente no son cero, lo cual implica la disminución en el caudal para nuevas corridas.

En la Tabla 2 se presentan los parámetros calculados para las curvas de ruptura empleando aguas residuales industriales.

Tabla 2. Parámetros del proceso de bioadsorción en continuo para Cr(III), Zn(II) y Cu(II), empleando aguas residuales.

Parámetros*	Cr(III)	Zn(II)	Cu(II)
Masa del bioadsorbente (g)	67.7	61.4	61.4
Concentración inicial (mg/L)	120	180	60
Tiempo de ruptura (min)	360	432	72
Tiempo de saturación (min)	1512	1008	576
Tiempo de ruptura idealizado (min)	739.8	675.3	212.1
Longitud de lecho saturado (cm)	54	72	38
Longitud de lecho sin usar (cm)	58	40	74
Altura mínima del lecho (cm)	85.3	64.0	98.0
Cantidad de ion metal adsorbido (mg)	1222	707	215
Cantidad total de ion metal enviado a la columna (mg)	2722	2722	518
Remoción total (%)	50	26	41
Captación de ion metal en equilibrio (mg/g)	18	13	5
Concentración en equilibrio en la columna (mg/L)	66	133	35
Capacidad dinámica de la columna (mg/g)	1.1	3.5	0.3
Cantidad de metal adsorbido hasta t _b (g)	75.1	187.2	15.2
Volumen total del efluente (L)	22.7	15.1	8.6
Tiempo de residencia (min)	108.4	108.4	108.4

* Los cálculos de los parámetros fueron realizados según las ecuaciones propuestos por Ramírez et al. (Carmona, et al., 2012)

A partir de los resultados en la Tabla 2 y los resultados por Ramírez et. al. ([Carmona, et al., 2012](#)), se observó que:

Empleando soluciones reales se incrementó la capacidad dinámica de la columna para Zn(II) y Cu(II) de 108% y 100% respectivamente, para el Cr(III), se disminuyó la capacidad dinámica en un 307%. Se cree que este cambio se debió a que las concentraciones para el Cr(III) disminuyeron en un 143%. Estudios realizados ([Donmez & Aksu, 2002](#)) muestran que a medida que las concentraciones del efluentes son más bajas, las captaciones bajan en los procesos de adsorción.

Los pH de las aguas residuales, no fueron ajustados a los valores óptimos encontrados,

(Cr(III): 4.34; Zn(II): 5.18 y Cu(II): 5.66) ([Carmona, et al., 2003](#)), debido a no incrementar costos en los procesos industriales, visionando la posibilidad del escalado del proceso. Sin embargo, hubo disminución en los porcentajes de remoción para cuando se emplearon aguas residuales; las disminuciones fueron de 19%, 159% y 45% para Cr(III), Zn(II) y Cu(II) respectivamente; note que la remoción mas afectada fue la del Zn(II), pues el pH óptimo era de 5.18 y el real de 6.75.

El porcentaje de remoción para los metales de estudios variaron entre 26 y 50%, valores superados en la remoción de cromo hexavalente empleando lodo activado inmovilizado (22.4%) ([Aksu, et al., 2002](#)). Igualmente la cantidad de ion metal adsorbido, la cantidad total de ion metal enviado a la columna, la concentración en equilibrio en la columna y el tiempo de residencia, fueron valores que superan más del 100% los valores obtenidos en la literatura ([Da Costa, et al., 2001](#); [Monser & Adhoum, 2002](#); [Valdman, et al., 2001](#); [Zhao, et al., 1999](#); [Zulfadhly, et al., 2001](#); [Da Silva, et al., 2002](#)), debido a que la columna empleada en este estudio fue de 1.63 L y las columnas empleadas en la literatura no superan los 0.31 L.

Para realizar las corridas con las aguas residuales, las columnas después de inmovilizada la levadura, fue dejada por 8 días en estado estacionario, en espera de las donaciones de las aguas residuales a ser tratadas, esto hizo con que la levadura se fijara con mayor fuerza en la piedra pómez, incrementando la captación, debido posiblemente al aumento en el área superficial del adsorbente el cual provee más sitios activos para la adsorción. Zulfadhly, et al. ([Zulfadhly, et al., 2001](#)) afirman que la captación incrementa con el incremento de la biomasa en el lecho, lo que pudo haber ocurrido en este caso. Además estudios realizados con levadura ([Suh, et al., 1999](#); [Yan & Viraraghavan, 2000](#)) muestran que es más eficiente trabajar con levadura muerta, no importando la vejez del bioadsorbente.

Las curvas de ruptura fueron realizadas empleando una columna, es de anotar que en los procesos industriales para mejorar los procesos de captación y conseguir concentraciones metálicas aceptadas por la legislación para su vertimiento se emplean columnas en serie, lo que aumentaría la eficiencia en el proceso.

4. CONCLUSIONES

El empleo de levadura residual inmovilizada en piedra pómez para la biocaptación de iones metálicos Cr(III), Zn(II) y Cu(II) provenientes de soluciones reales (de la industria curtiembre y galvanoplastia) fue realizada y comparada con soluciones sintéticas, incrementándose la capacidad dinámica en un 108% para el Zn(II) y 100% para el Cu(II). Para el Cr(III) se disminuyó esta en un 307%, posiblemente debido a la baja concentración de este ión en la solución real (120 mg/L en comparación con la solución sintética de 300 mg/L).

Las curvas de ruptura obtenidas para los iones metálicos, muestran un incremento del tiempo de ruptura, 360 min para el Cr(III), 432 min para el Zn(II) y 72 min para el Cu(II), respecto a las soluciones sintéticas de un 33% para el Cr(III), 67% para Zn(II) y 100% para el Cu(II), lo que hace que la columna sea más eficiente. Además los porcentajes de remoción fueron de 50% para el Cr(III), 26% para el Zn(II) y 41% para el Cu(II).

REFERENCIAS

- Aksu, Z., Gönen, F., & Demircan, Z. (2002). Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital®B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. *Process Biochemistry*, 38(2), 175-186.
- Bermudez, G. M. a, Jasan, R., Plá, R., & Pignata, M. L. (2011). Heavy metal and trace element concentrations in wheat grains: assessment of potential non-carcinogenic health hazard through their consumption. *Journal of hazardous materials*, 193, 264-71.
- Carmona, M. E. R., da Silva, M. A. P., & Ferreira Leite, S. G. (2005). Biosorption of chromium using factorial experimental design. *Process Biochemistry*, 40(2), 779-788.
- Carmona R., Margarita; Antunes, Mônica; Gomes, S. (2003). Bioadsorción de Cr+3 y Cr+6 empleando levadura residual de la industria cervecera. *Ingeniería Química*, 63-69.
- Carmona, Margarita E. Ramirez; Pereira da Silva, Monica; Ferreira Leite, Selma; Vasco Echeverri, Oscar H.; Ocampo-Lopez, C. (2012). Packed bed redistribution system for Cr(III) and Cr(VI) biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43.

- Chatterjee, S. K., Bhattacharjee, I., & Chandra, G. (2010). Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *Geobacillus thermodenitrificans*. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 117-25.
- Da Costa, A. C. A., Mora Tavares, A. P., & Pessôa de França, F. (2001). The release of light metals from a brown seaweed (*Sargassum* sp.) during zinc biosorption in a continuous system. *Electronic Journal of Biotechnology*, 4(3), 125-129.
- Da Silva E.A., Cossich E.S., Tavares C.R.G., Filho L.C., & Guirardello R. (2002). Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. *Process Biochemistry*, 38(5), 9, 389-394.
- Donmez G., & Aksu Z. (2002). Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*, 38(5), 751-762.
- Kogej, A., & Pavko, A. (2001). Laboratory experiments of lead biosorption by self-immobilized *Rhizopus nigricans* pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed column. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, (2), 75-79.
- Liang, S., Guo, X.-yi, Feng, N.-chuan, & Tian, Q.-hua. (2010). Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(50774100), 187-191.
- Monser L., & Adhoum N. (2002). Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 26(2), 10, 137-146.
- Pagnanelli, F., Esposito, a, Toro, L., & Vegliò, F. (2003). Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water research*, 37(3), 627-33.
- Romera, E., González, F., Ballester, a, Blázquez, M. L., & Muñoz, J. a. (2008). Biosorption of heavy metals by *Fucus spiralis*. *Bioresource technology*, 99(11), 4684-93.
- Suh, Jung Ho; Yun, Jong Won; Kim, D. S. (1999). Cation (K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) exchange in Pb²⁺ accumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioprocess Engineering*, 12, 383-387.
- Tsakovski, S., Kudłak, B., Simeonov, V., Wolska, L., Garcia, G., & Namieśnik, J. (2012). Relationship between heavy metal distribution in sediment samples and their ecotoxicity by the use of the Hasse diagram technique. *Analytica chimica acta*, 719, 16-23.
- Valdman, E., Erijman, L., Pessoa, F. L. ., & Leite, S. G. . (2001). Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. *Process Biochemistry*, 36(8-9), 869-873.
- Volesky, B. (1990). *Biosorption of Heavy Metals* (p. 396). Boca Raton: CRC Press.
- Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology advances*, 24(5), 427-51.
- White, C., & Gadd, G. M. (1990). Biosorption of radionuclides by fungal biomass. *Journal of chemical technology and biotechnology Oxford Oxfordshire* 1986, 49(4), 331-343.
- Yan, Guangyu; Viraraghavan, T. (2000). Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*. *Water SA Vol. 26 No. 1*, 686-89.
- Zhao, M., Duncan, J. ., & van Hille, R. . (1999). Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*. *Water Research*, 33(6), 1516-1522.
- Zulfadhly, Z., Mashitah, M. D., & Bhatia, S. (2001). Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*. *Environmental Pollution*, 112(3), 463-470.

SOBRE LOS AUTORES

Margarita Ramírez

Profesora de la Universidad Pontificia Bolivariana. Doctorada en Biotecnología, graduada de la Universidad Federal de Rio de Janeiro. Área de interés investigativo: Biotecnología ambiental.

Oscar Vasco

Profesor de la Universidad Pontificia Bolivariana. Magíster en Biotecnología de la Universidad pontificia Bolivariana. Área de interés investigativo: Biotecnología en fermentaciones.

Leidy Rendón

Profesor de la Universidad Pontificia Bolivariana. Especialista en Biotecnología de la Universidad pontificia Bolivariana. Área de interés investigativo: Biotecnología en reacciones bioquímicas.