

Review

APLICACIONES AMBIENTALES DE LA ADSORCIÓN MEDIANTE BIOPOLÍMEROS NATURALES: PARTE 1- COMPUESTOS FENÓLICOS

Norma A. Cuizano¹, Bertha P. Llanos¹, Abel E. Navarro^{2*}

RESUMEN

La biosorción es una técnica que puede ser usada para la eliminación de contaminantes a partir de aguas residuales, especialmente de aquellas que no son fácilmente degradables como los compuestos fenólicos. En esta revisión, la habilidad de adsorción de las algas marinas es enfatizada como solución a la contaminación de compuestos fenólicos. Las propiedades de los alginatos y fucoidanos, constituidos principalmente por grupos carboxilo, hidroxilo y sulfonato son discutidos como la base de su potencial biosorbente. También son analizados los mecanismos de adsorción así como los parámetros más importantes que influyen la toma pasiva de estas moléculas. Asimismo, se discuten resultados recientes sobre la aplicación de algas en la adsorción de 2-clorofenol, 2-nitrofenol y fenol. La presente revisión también resalta la necesidad del examen y búsqueda de biosorbentes dentro de situaciones reales, como competencia de adsorbatos y la alteración de la biosorción debido a la calidad de agua, entre otros tópicos de importancia para el desarrollo de esta técnica.

Palabras clave: biosorción, compuestos fenólicos, algas marinas, tratamiento de aguas residuales, adsorción

ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADSORPTION BY NATURAL BIOPOLYMERS. PARTE I – PHENOLIC COMPOUNDS

ABSTRACT

Biosorption is a technique that can be used in the removal of pollutants from waste waters, especially the ones that are not easily degraded such as phenolic compounds. In this review, the ability of adsorption by marine algae as a solution of the contamination by phenolic compounds is emphasized. The properties of alginates and fucoidanos, mainly composed by carboxyl, hydroxyl and sulphonate groups are discussed as the base of their adsorptive potential. The mechanisms of adsorption as well as the most important parameters influencing the passive uptake of these molecules are also analyzed. Moreover, recent results about the application of seaweeds in the adsorption of 2-chlorophenol, 2-nitrophenol and phenol are discussed. The present review also highlights the necessity for the examination and search of biosorbents within real situations, as competition between adsorbates and alteration of biosorption due to water quality, amongst other topics, important for the development of this technique.

Key words: biosorption, phenolic compounds, marine algae, wastewater treatment, adsorption.

¹ Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima, Perú.

² Department of Chemistry, Graduate School of Arts and Science, New York University, New York, NY, US.

* aen234@nyu.edu

INTRODUCCIÓN

La contaminación de fuentes acuáticas por sustancias orgánicas e inorgánicas ha sido siempre de preocupación mundial. Entre las típicas sustancias orgánicas consideradas, tanto como subproductos no deseados y materia prima en numerosas industrias, están los fenoles, como se muestra en la tabla 1. Fenoles, sus derivados y aquellos que contienen dos anillos aromáticos condensados (naftaleno, antraceno, etc.) pertenecen al grupo de contaminantes más tóxicos y comunes de la industria de plásticos, tintes y papel^{2,3}. La biodegradación de ácidos húmicos, taninos y ligninas también producen fenoles. Estos compuestos son tóxicos y se sospecha de su efecto carcinógeno en humanos. Por esta razón, un gran número de fenoles han sido listados en la Directiva de la Comunidad Europea (ECD) y en la Agencia de Protección Ambiental americana (EPA)^{4,5}. Los niveles de compuestos fenólicos en aguas superficiales apta para su consumo deben ser menores a 10 µg/L de acuerdo a la ECD 75/440/EEC⁶. Por lo general, los compuestos fenólicos en agua potable emiten olores y sabores desagradables e irritantes en concentraciones tan bajas como 5 µg/L y son venenosos para la vida acuática, plantas y humanos como producto de la bio-concentración. La ingestión de fenoles en concentraciones entre 10 a 240 mg/L por largo tiempo causan irritación bucal, diarreas y excreción de orina oscura así como problemas en la visión. La concentración letal de fenol en sangre oscila aproximadamente de 4,7 a 130 mg/L⁷.

Tabla 1. Fenoles en aguas residuales de industrias¹.

Industria	Concentración de fenoles (mg/L)
Carbón	1000-2000
Transformación de lignito	10000-15000
Producción de gas	4000
Altos hornos	4000
Petroquímicas	50-700
Factoría de benceno	50
Farmacéuticas	1000
Refinerías	2000-20000

Numerosos esfuerzos han sido realizados con el fin de eliminar dichos compuestos fenólicos de aguas de desecho, entre los que destacan: extracción por solventes, sedimentación, precipitación, ósmosis, ultra-centrifugación, micro-filtración, adsorción, resinas de fase reversa, etc. obteniendo resultados satisfactorios. Desafortunadamente, dichos métodos no son efectivos a bajas concentraciones de fenoles en solución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento a condiciones reales⁸. Por ejemplo se ha comprobado que la precipitación química de contaminantes es ya ineficiente en concentraciones alrededor de 100 mg/L y, además, producen una elevada cantidad de lodo, cuyo tratamiento es, de por sí, difícil y costoso. Las resinas de fase reversa, adsorción por carbón activado y tecnología de membranas son procesos extremadamente caros, especialmente cuando se tratan de grandes

volúmenes y aguas de desechos conteniendo otros contaminantes inorgánicos o corrosivos, lo que los hace poco recomendable para su aplicación a gran escala⁸. La filtración es otra técnica simple, sin embargo, el tamaño de las partículas, tanto de contaminantes metálicos y orgánicos, requieren una alta inversión energética, tornándolo caro para su uso extensivo en grandes volúmenes⁹.

Actualmente, los procesos biotecnológicos presentan un gran interés por la variedad de métodos destoxicantes de fenoles^{10,11}. Dentro de este contexto, la biotecnología ha separado dos grandes áreas dentro del mismo objetivo: bioacumulación y biosorción. Entendida la primera como un proceso activo de eliminación de contaminantes mediante mecanismos metabólicos, involucrando biomasa viviente¹² y biosorción como un proceso pasivo con un mecanismo netamente fisicoquímico, por medio de biomasa no viviente. Por ende, la biosorción, es un área de investigación latente y con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa técnica y económicamente viable por ser considerada una tecnología “limpia” en la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de aguas residuales o de desecho de actividades productivas¹³. Los microorganismos utilizados como biosorbentes, aislados a partir de ecosistemas contaminados, retienen compuestos fenólicos presentes en agua en tiempos relativamente cortos al entrar en contacto con soluciones de dichos compuestos¹⁴. Esto minimiza los costos en un proceso de remediación, ya que no requiere la adición de nutrientes al sistema, al no requerir un metabolismo microbiano activo. La biomasa, capaz de participar en estos procesos, es fácilmente extraíble de sistemas acuosos, como cursos de aguas o efluentes de diversos orígenes, por lo que el proceso global de biorremediación sería rentable. Todas estas ventajas hacen que la búsqueda de este tipo de microorganismos se encuentre en crecimiento constante, junto con el estudio de sistemas biosorbentes, como por ejemplo la utilización de consorcios microbianos y macromoléculas (polímeros) adsorbentes, que incrementarían los rendimientos y selectividad de la captación de mezclas de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Por razones económicas, la biotecnología ha prestado mucha atención a las algas marinas, porque son producidas naturalmente en grandes cantidades, yaciendo a las orillas de las playas y siendo consideradas material de desecho. Su aplicación como adsorbentes para la biosorción de compuestos fenólicos podría interpretarse como el uso de desechos para eliminar desechos. Las embarcaciones pesqueras, que arrastran enormes cardúmenes de peces, arrastran también gran cantidad de algas, las cuales pueden ser vendidas, ahorrándose de esta manera el costo asociado a la eliminación de las mismas, consideradas como “basura” por ellas¹⁵. La presente revisión se centra en el uso del biopolímero natural, polialginato, presente en algas marinas como poderosa herramienta biotecnológica para la eliminación de compuestos fenólicos de aguas residuales, haciendo uso de un sustancial número de referencias en biosorción de fenoles y nuestro propio trabajo.

¿Qué es la biosorción?

Biosorción, es al contrario, difícil de definir porque muchos mecanismos pueden contribuir al proceso resultante, dependiendo de: la sustancia que es adsorbida, el biosorbente usado, factores ambientales y la presencia o ausencia de procesos metabólicos en el caso de organismos vivientes. El prefijo “bio” implica la presencia de una entidad biológica, por ejemplo productos producidos o derivados de un organismo viviente, exactamente como es usado en otros términos como biotecnología, bioingeniería y bio-procesamiento. “Bio” es acoplado a una expresión fisicoquímica como lo es “sorción”¹⁶.

Sorción es un término empleado para ambos: adsorción y absorción. Estos términos son usualmente confundidos. Absorción es la incorporación de una sustancia en un estado dado,

dentro de otra, que se encuentra en un diferente estado (por ejemplo líquidos absorbidos por un sólido o gases absorbidos por agua). Adsorción es la adherencia física o enlazamiento de iones y moléculas sobre la superficie de otra molécula¹⁷. En este caso, el material acumulado en la interfase es el adsorbato y la superficie sólida es el adsorbente. Si la adsorción ocurre y resulta en la formación de una fase molecular estable en la superficie del adsorbente, esta puede ser descrita como un complejo superficial. La mayoría de sólidos, incluyendo a los microorganismos, poseen grupos funcionales como tioles (-SH), hidroxilos (-OH), carboxilos (-COOH) en sus superficies. Ligando desprotonados, como -RCOO, se comportan como bases de Lewis y la adsorción de fenoles cargados positivamente puede ser interpretada como una competitiva formación de complejos. Existen dos tipos de complejos de superficie: complejos de superficie de esfera interna y externa. Un complejo de esfera externa ocurre cuando al menos una molécula de agua de la capa de hidratación de la molécula de adsorbato es retenida en la adsorción^{15,16}. Un complejo de esfera interna ocurre cuando un ion o molécula es directamente enlazada al adsorbente sin ninguna capa de hidratación. Adsorción es la forma de sorción más común usada en tecnologías de limpieza “tradicionales” a menos que se aclare de qué proceso operativo se habla (absorción o adsorción), se prefiere el uso del término sorción y puede ser usado para describir cualquier sistema donde un sorbato (por ejemplo un átomo, molécula o ion molecular) interacciona con un sorbente (por ejemplo una superficie sólida) resultando en la acumulación en la interfase sorbato-sorbente. Si la adsorción ocurre y continúa a través de la formación de nuevas especies tridimensionales en la superficie, entonces estas nuevas especies pueden ser definidas como precipitado superficial. Un sinnúmero de sistemas claramente existen en la continuación de adsorción a precipitación. Este caso es más que nada evidente mediante técnicas como microscopía de barrido electrónico (SEM) donde se obtiene una clara vista de la deposición de sólidos, extraños al adsorbente, luego de la interacción con el adsorbato. Cabe resaltar que la precipitación puede ocurrir incluso en sistemas discontinuos de biosorción realizados en el laboratorio, dependiendo de la sustancia y condiciones químicas en las que se trabaja¹⁸.

Biosorción puede ser simplemente definida como la eliminación de sustancias a partir de soluciones mediante materiales biológicos. Dichas sustancias pueden ser inorgánicas y orgánicas, así como en sus formas solubles e insolubles. Biosorción es un proceso fisicoquímico e incluye los mecanismos de absorción, adsorción, intercambio iónico, acomplejamiento de superficie y precipitación. Es una propiedad de biomasa viviente y muerta (así como de productos derivados y secretados por estos organismos): procesos metabólicos en organismos vivientes pueden afectar los mecanismos fisicoquímicos de biosorción, así como la bio-disponibilidad del contaminante, especiación química y acumulación o transformación por propiedades dependientes del metabolismo.

Algunos investigadores incluyen todos los mecanismos bióticos y abióticos que afectan la remoción de contaminantes de la solución bajo la definición de “biosorción”, especialmente cuando sistemas celulares vivientes son usados; sin embargo esto no es estrictamente exacto. Las sustancias a las que apunta la biosorción son generalmente contaminantes orgánicos (fenoles y pesticidas) y contaminantes inorgánicos selectos. La mayoría de investigaciones de biosorción se han concentrado en metales y elementos relacionados¹⁹⁻²³ y muchos autores lo han enfatizado y definido como la remoción de metales o metaloides, compuestos y partículas mediante materiales biológicos. Muchas otras definiciones también se refieren exclusivamente a material microbiológicos, en vista del uso extensivo de bacterias, levaduras y hongos filamentosos en biosorción. Claramente, en vista de esta amplia variedad de materiales biosorbentes usados, que comprende todos los dominios de la vida, y la extensión de la investigación en biosorción que incluye cualquier tipo de sustancia orgánica e inorgánica, es necesaria una definición que abarque todos estos factores.

Resumiendo el término, biosorción puede describir cualquier sistema en el cual un sorbato (átomo, molécula o ion molecular) interactúa con un biosorbente (superficie sólida de una matriz biológica) resultando en la acumulación en la interfase sorbato-biosorbente, provocando una reducción en la concentración del sorbato en la solución tratada. Adicionalmente, la biosorción no sólo cubre el estudio de la adsorción de metales o compuestos orgánicos tóxicos, sino que también tiene aplicación en la recuperación y uso de metales preciosos, como el oro.

¿Cuáles son los biosorbentes disponibles?

Ya que casi todos los materiales biológicos tienen alta afinidad con metales y con otros contaminantes de naturaleza orgánica, el tipo de biomasa potencialmente disponible para propósitos de biosorción es enorme. Recientemente se ha prestado una mayor atención a sustancias orgánicas como contaminantes, las cuales no pueden tratarse con los mismos métodos convencionales de purificación como los metales, (por ejemplo, electrodeposición, precipitación como hidróxidos, entre otros). Entre los adsorbentes más comunes se encuentran todo tipo de biomasa microbiológica, vegetal y animal, y productos derivados, los cuales han sido objeto de investigación en una variedad de formas (pre-tratamiento físico, modificación química, oxidación o reducción) para la eliminación de distintas sustancias orgánicas e inorgánicas. Un razonamiento común para tales estudios consiste en identificar biosorbentes de alta eficiencia y de costos razonables (baratos). En teoría, estos biosorbentes proveerían nuevas oportunidades para el control de la polución, recuperación de elementos preciosos y su reciclaje. La peculiaridad de estos biosorbentes es que su composición no varía significativamente entre diferentes especies del mismo género u orden. Por ejemplo, la estructura de la pared celular y su composición es similar en todas las bacterias Gram-positivas. Y son justamente estos grupos funcionales característicos de los géneros y órdenes, los responsables de la adsorción de contaminantes. Los principales órdenes de hongos son similarmente uniformes en la composición de la pared celular; sólo con algunas variaciones como la cantidad de quitina, glucanos, entre otros. Vegetales y algas marinas también muestran una uniformidad considerable²².

Quizá, la investigación debería emplear estos tipos de biomasa que son baratos, eficientes, fácil de crecer o cultivar. Asimismo, se debe aunar fuerzas para modificar estos biosorbentes o mejorar/alterar la configuración de bio-reactores, así como las condiciones fisicoquímicas para favorecer la biosorción. Un biosorbente puede ser considerado de bajo costo si requiere poco procesamiento, es abundante en la naturaleza o si es un sub-producto o material de desecho de otra industria.



Figura 1: Recolección de algas marinas

Nuestro grupo de investigación ha invertido los últimos cinco años en la evaluación de diferentes adsorbentes en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. De entre los diversos biosorbentes estudiados, es mas que notoria la superioridad de las algas marinas del litoral peruano frente a los demás adsorbentes que hemos estudiado, entre ellos hongos comestibles, quitosano, levadura, orujo de uva, cascarilla de arroz, entre otros²⁵⁻²⁷. Esto se debe a la gran versatilidad de las algas marinas para su eficaz adecuación a las condiciones adversas que presentan soluciones con trazas de fenoles y derivados (por su reactividad). En detalle, resumiremos las ventajas de las algas marinas como adsorbentes superlativos de contaminantes:

- Las algas marinas crecen de forma natural en los zócalos continentales de mares y océanos²⁴. Las costas Pacíficas, por lo general, se encuentran revestidas de algas marinas, que yacen en las riveras, sin ningún uso beneficioso. Por el contrario, dan mal aspecto y se transforman en materiales de desecho que con el tiempo causan mal olor y constituyen un gasto extra para las municipalidades (figura 1).
- La gran diversidad de algas marinas permite aumentar su selectividad y eficiencia; se han descubierto diferentes capacidades de adsorción y selectividad por algas rojas, verdes y pardas frente a diversos contaminantes. La composición química y presencia de diferentes centros de adsorción (fucanoides, alginatos, proteínas fosfatadas, etc.) permiten una mayor adsorción de ciertos contaminantes debido a su tamaño, grado de solvatación, presencia de iones quelantes, tamices moleculares, intercambio iónico con especies presenten en el alga, etc²⁸.
- Las algas marinas son especies inocuas, con un contenido inorgánico rico en calcio, magnesio, sodio y potasio, los cuales son identificados en procesos celulares. Por lo tanto los biosorbentes hechos a partir de algas pueden ser fácilmente aceptados por el público cuando se apliquen biotecnológicamente²⁹.
- Finalmente, el alto contenido de alginatos en las algas marinas (en comparación con los demás grupos funcionales identificados como centros de adsorción), las convierte en modelos ideales para identificar el mecanismo de biosorción en la eliminación de compuestos polares o medianamente polares de soluciones acuosas, especialmente para investigar las interacciones adsorbato-alga a nivel molecular. La existencia de un solo grupo funcional responsable de la adsorción, permite elucidar claramente su mecanismo mediante diferentes técnicas, como la determinación de la constante de ionización de las algas, efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción, desorción por especies quelantes y ácidos, intercambio iónico, espectroscopía infrarroja, microscopía de barrido electrónico, etc. Las algas marinas son, quizá, los únicos adsorbentes cuya capacidad de adsorción se deba exclusivamente a los alginatos en más de un 90%. Nuestro grupo de investigación ha determinado las constantes de ionización de varias algas del litoral peruano (rojas, pardas y verdes) identificando claramente las constantes de ionización, con un único punto de equivalencia³⁰.

La efectividad de las algas para adsorber selectivamente moléculas polares o medianamente polares se debe a la presencia de grupos funcionales con elevada densidad electrónica: alginatos y fucooidanos³¹. Siendo los alginatos, los mayoritariamente responsables de la biosorción. El alginato pertenece a la familia de los polisacáridos lineales compuestos por unidades de ácido 1,4- β -D-manurónico (M) y α -L-gulurónico (G) dispuestos de una manera irregular, coexistiendo las secuencias MM, GM, MG y GG. Esta particular geometría le confiere la propiedad de gelificarse en presencia de iones calcio (II). La formación de geles de

los alginatos es favorecida por la dimerización de cadenas de alginato en solución, formando el llamado “egg box”, donde los cationes divalentes se quedan “atrapados” dentro de la estructura dimérica del alginato. Asimismo, cabe resaltar, que los centros activos más accesibles para cationes divalentes, se encuentran en la secuencia, GG, la cual tiene una geometría cóncava y permite la formación de quelatos³² como se muestra en la figura 2.

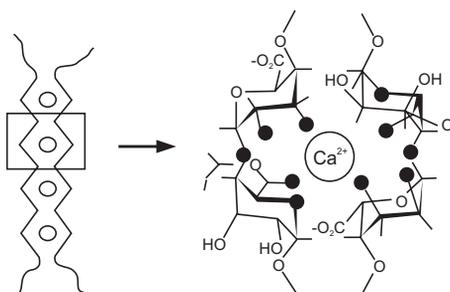


Figura 2: Modelo egg-box de la gelificación de alginato en presencia de cationes divalentes (calcio II).

Los segundos grupos funcionales importantes en las algas son los fucoidanos (figura 3)³³, los cuales son polisacáridos con grupos sulfato esterificados con pK_a alrededor de 1 a 2.5³⁴. Si bien su capacidad de adsorción es relativamente baja, su efectividad se manifiesta a bajo pH, mediante la desprotonación de sus grupos ácidos. Es por ello que si bien muchos adsorbentes, como quitosano, quitina y hongos poseen capacidades de adsorción casi nula a pH menor que 3, las algas marinas, aún mantienen cierta capacidad adsorbente bajo estas condiciones, incluso a valores cercanos a 2. Los fucoidanos podrían constituir una poderosa herramienta frente a condiciones extremas de las aguas residuales (fuertemente ácidas) ya que adsorben sustancias tóxicas bajo esas condiciones.

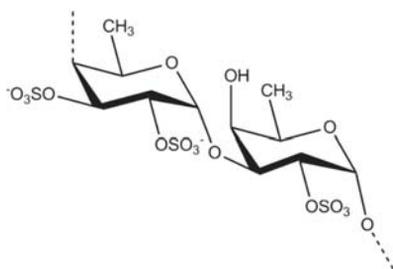


Figura 3: Estructura química de fucoidan

Biosorción de compuestos fenólicos por algas marinas (caso propio)

Como se ha establecido anteriormente, nuestro grupo de investigación en el Departamento de Química de la Universidad Peruana Cayetano Heredia ha trabajado en el área de tecnologías limpias desde el año 2002 consiguiendo resultados tanto en la biosorción de metales pesados

como de sustancias orgánicas. Entre las sustancias orgánicas removidas destacan los compuestos fenólicos, entre ellos: fenol, 2-clorofenol (2CP) y 2-nitrofenol (2NP)³⁵⁻³⁷. Uno de los objetivos de la presente revisión es, justamente, resaltar la aplicación de la biosorción en la eliminación de estos compuestos nocivos a partir de soluciones acuosas.

La biosorción, comúnmente ha sido enfatizada y aplicada exclusivamente a la remoción de metales pesados por su facilidad de manipulación y cuantificación de los metales, ya sea por el método de espectrofotometría de absorción atómica o electrométricamente mediante el uso de electrodos de ion selectivo. No podemos negar que en nuestros inicios, también incidimos mucho en la remoción de metales pesados a partir de soluciones acuosas, pero nos dimos cuenta que la aplicabilidad de la biosorción traspasa las barreras de cuantificación y no sólo se adecúa a la adsorción de sustancias altamente polares (iones metálicos) sino que trascendía a la adsorción de sustancias poco polares o de mediana polaridad.

Nuestro primer objetivo fue el de la completa caracterización de nuestros adsorbentes que fueron las algas marinas *Lessonia nigrescens* Bory y *Macrocystis integrifolia* Bory, que son algas nativas del litoral peruano y crecen en aguas frías muy cercanas a la costa peruana³⁶. Un exhaustivo estudio por espectrofotometría infra-roja determinó que ambas algas tenían un alto contenido de grupos carboxilo (proveniente de los alginatos), hidroxilo (de las cadenas polisacáridas) y sulfonato (presente en los fucooidanos)³⁰. Luego, las propiedades térmicas fueron analizadas mediante termogravimetría, resultando en una decente estabilidad hasta los 110°C, reportando sólo pérdida de moléculas de agua adsorbidas hasta este rango de temperatura. Pirólisis de otros componentes de las algas marinas, fueron observadas a temperaturas alrededor de los 450°C (figura 4)³⁶.

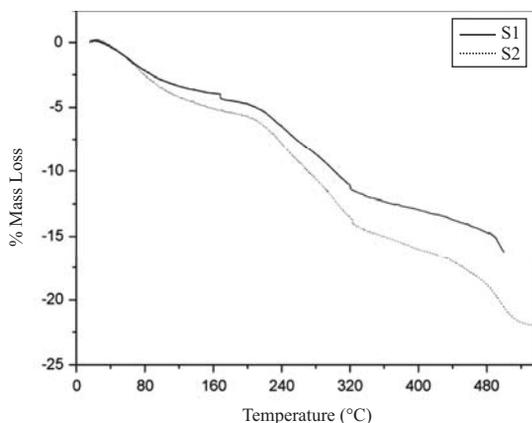


Figura 4: Termogravimetría de las algas *Macrocystis integrifolia* Bory (S1) y *Lessonia nigrescens* Bory (S2)³⁶

El trabajar con compuestos fenólicos produjo muchos problemas inicialmente, debido a la inestabilidad de las algas vírgenes frente a los fenoles. Aparentemente, la poca polaridad de los fenoles disolvía ciertos componentes de las algas marinas, sobre todo sustancias coloreadas que no sólo alteraba las propiedades físicas y mecánicas de los biosorbentes, sino que también influían en la cuantificación de los contaminantes, sobreestimando la concentración de los fenoles³⁸. Como se reportó en los respectivos artículos, este problema pudo superarse

mediante la reticulación de las algas marinas con iones calcio divalente. La formación de la estructura egg-box (figura 2) establecía un complejo bastante estable en el adsorbente que lo hacía inerte frente a la acción de los fenoles. Estos efectos fueron positivos tanto para fenol, 2CPy 2NP.

Luego, dado que las propiedades ácido-básicas de los fenoles son completamente distintas a las de los metales pesados con las que habíamos trabajado anteriormente, era de esperarse una respuesta distinta del adsorbente frente a este nuevo tipo de adsorbato. El pK_a de los fenoles oscila entre 7 y 11, dependiendo del grupo sustituyente. Debido a la alta electronegatividad de los grupos cloro en 2CP y nitro en 2NP, el valor del pK_a caía en el rango 7 - 8,5³⁹. Esto nos incentivó a la determinación de las propiedades ácido-básicas de las algas marinas mediante titulación potenciométrica. Se observó un valor de pK_a alrededor de 3,0 para ambas algas marinas³⁰. Esto significaba que la superficie de los biosorbentes estaba cargada negativamente a valores de pH por encima de 3, mientras que se mantenía neutro por debajo de ese valor de pH (figura 5). Como conclusión, la interacción entre las algas y los fenoles no podía deberse a interacciones electrostáticas simples, como se observa en la biosorción de metales pesados, sino que otros mecanismos estaban involucrados. Es más, quizá los mismos grupos activos no estaban vinculados a ambos procesos.

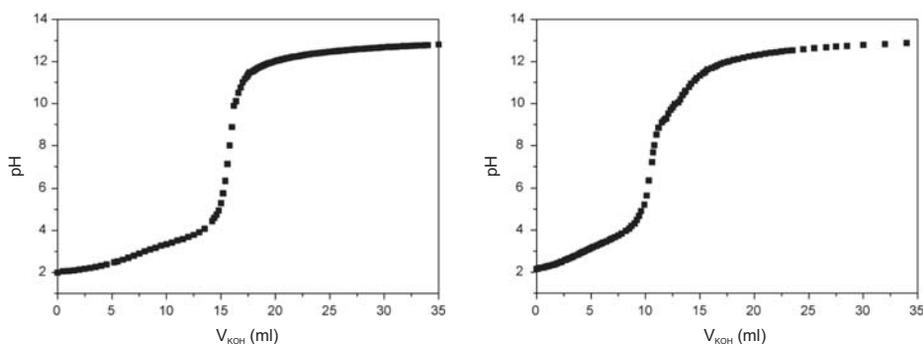


Figura 5: Titulación potenciométrica de las algas *Macrocystis integrifolia* Bory (izquierda) y *Lessonia nigrescens* Bory (derecha)³⁰

El siguiente paso fue la determinación de los parámetros óptimos para la adsorción de compuestos fenólicos por ambas algas marinas. En ellos, el pH fue el factor más predominante que definió el grado de afinidad entre adsorbato y adsorbente. Ambas algas reportaron una máxima capacidad de adsorción a bajos valores de pH como se observa en la figura 6³⁵. Esto concordó completamente con los resultados de la titulación potenciométrica de los adsorbentes, ya que la repulsión entre cargas negativas a altos valores de pH, significa una sustancial pena energética, que no compensaba con la reducción de la energía libre debida a la adsorción³⁶. La presencia de grupos aceptores de electrones como cloro y nitro aumentan la polarizabilidad del anillo aromático y del grupo hidroxilo, afianzando cualquier puente de hidrógeno que puede ser potencialmente formando y si bien, un puente de hidrógeno, es más estable si es formado entre iones cargados, pero la repulsión de cargas idénticas, promueve la formación de puentes de hidrógeno más que nada, entre especies neutras.

Este mecanismo de adsorción, se elucidó recientemente en un trabajo recientemente publicado⁴⁰, donde la adsorción de 2CP no es ni disminuida ni aumentada en presencia de iones plomo divalente. La adsorción de metales pesados, ha sido extensivamente estudiada y se ha demostrado que se da por medio de los grupos carboxilato del alginato. A bajos valores de pH, los grupos carboxilato están protonados bajo la forma de carboxilos, y se convertirían en centros de adsorción potenciales para la interacción con compuestos fenólicos mediante puentes de hidrógeno. Sin embargo, esto no sucede, ya que se esperaría una reducción en la capacidad de adsorción de 2CP al entrar en competencia con los iones plomo (II). Esto indica que la adsorción de 2CP no ocurre a nivel de los grupos carboxilo sino de otros grupos funcionales. Los fucoidanos estaban descartados por la alta densidad electrónica que poseen, que causaría una inmediata repulsión con los fenoles que están negativamente polarizados. Por lo tanto, el otro grupo funcional abundante (de acuerdo a análisis elemental y FTIR) en las algas y que es capaz de formar puentes de hidrógeno son los grupos hidroxilos que existen en gran cantidad en las cadenas polisacáridas del adsorbente. Si bien la adsorción no es a nivel de los grupos carboxilo, es importante conservar estos grupos funcionales en su estado protonado para evitar la repulsión entre los compuestos fenólicos y los carboxilatos, dada la proximidad entre todos estos grupos funcionales. Existe al menos un grupo carboxilo por cada monómero del polisacárido que es más que suficiente para evitar la adsorción en caso de estar negativamente cargado por efecto del pH.

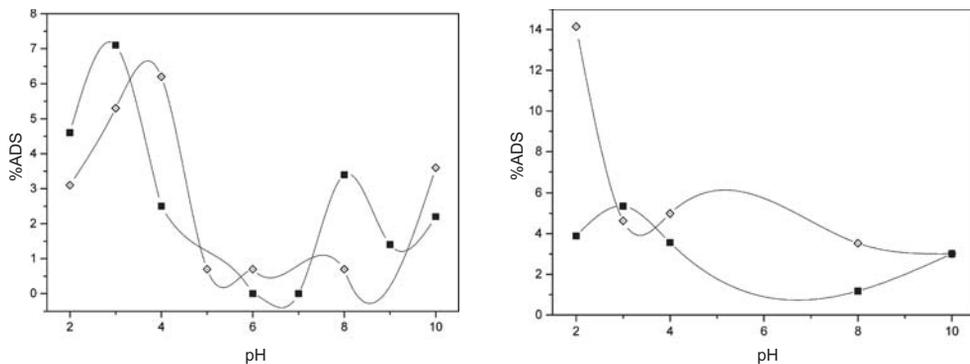


Figura 6: Efecto del pH en la adsorción de 2NP (izquierda) y 2CP (derecha) mediante las algas *Macrocystis integrifolia* Bory y *Lessonia nigrescens* Bory³⁵

Finalmente, se evaluaron los parámetros de equilibrio mediante el modelamiento matemático de los procesos de adsorción³⁶. Esto se llevó a cabo con el ajuste de los resultados a las convencionales teorías de Langmuir y Freundlich. El modelamiento muestra un mecanismo mixto de adsorción, es decir, que los resultados obedecen a ambas teorías. De ambas algas, la *Lessonia nigrescens* Bory muestra una mayor afinidad con ambos compuestos fenólicos 2CP y 2NP. La diferencia en la adsorción de ambos biosorbentes podría radicar en la proporción de bloques GG presentes en la cadena de polialginato. El bloque GG, como se observa en la figura 3, forma una concavidad, que si bien es perfecta para la adsorción de metales pesados, es una adversidad para los compuestos fenólicos o para cualquier molécula voluminosa de baja polaridad, al estar rodeado por numerosos grupos hidroxilo que son poco amigables con

el anillo aromático. Se requieren estudios de Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido para determinar la proporción de bloques GG en ambas algas marinas.

Este problema no ha sido observado en la adsorción de plomo²⁵ ni cobre²⁶, en las cuales, ambas algas marinas tienen similares capacidades de adsorción. Esto se debe a que las interacciones entre los metales y las algas son electrostáticas y no dependen radicalmente en la orientación del enlace, como los puentes de hidrógeno, más aún, si existe un gran porcentaje de la molécula que es hidrofóbico.

Finalmente, se observó una mayor afinidad hacia 2NP, comparado con 2CP y con el simple fenol^{36,37}. Esto se explica fundamentalmente con la polarizabilidad de las moléculas, el grupo nitro favorece con mayor fuerza la formación de puentes de hidrógeno comparada al cloro y a los simples hidrógenos que están presentes en el fenol no sustituido.

Biosorción de compuestos fenólicos (otros grupos de investigación)

La gran versatilidad de las algas marinas no ha sido aprovechada por otros grupos de investigación; por ejemplo Yaneva *et al.*⁴¹ emplearon arcillas y Allen *et al.*⁴² usaron ligninas en la adsorción de 2NP con valores de capacidad de adsorción muy por debajo que las obtenidas por nuestras algas marinas. Por otro lado, para la adsorción de 2CP, Chan y Fu⁴³ usaron almidón catiónico, mientras que Xiaoli y Youcai⁴⁴ usaron desechos avejentados, obteniendo resultados también poco satisfactorios. Finalmente, en la adsorción de fenol, otros adsorbentes de naturaleza biológica han sido empleados como cascarilla de arroz y carbón activado sin el mismo éxito que las algas marinas^{45,46}.

Cabe resaltar que el campo de la biosorción de compuestos fenólicos no ha sido estudiado a profundidad, quedando aún muchos cabos sueltos sin descifrar. Como se demostró en la tabla 1, la presencia de fenólicos en el ambiente es un problema mundial que ha sido resaltado no sólo por ambientalistas sino por muchos gobiernos como un problema prioritario a solucionar. La complejidad de su naturaleza química, poco polar, lo convierte en un tema muy interesante de estudio, ya que cada adsorbente es un mundo nuevo para estos compuestos. Además, la química orgánica es un área tan impredecible que mínimas diferencias entre moléculas, por ejemplo la presencia de un flúor o yodo (ambos halógenos) en el fenol, involucra una serie de cambios en la afinidad adsorbato/adsorbente.

Finalmente, nuestro grupo de investigación, en colaboración con la PUCP, ha realizado investigaciones en la adsorción de los mismos compuestos fenólicos mediante arcillas modificadas^{36,37,47,48}, que si bien otros grupos de investigación reportaron bajas capacidades de adsorción, nosotros incluimos una modificación química de intercambio catiónico para afianzar la adsorción de compuestos de baja polaridad, ya que la arcilla virgen es hidrofílica por naturaleza. En el caso de las arcillas modificadas con iones de amina secundaria de cadena larga, la adsorción de fenol es grandemente favorecida, mas no la de 2CP ni 2NP^{36,37}. Esto afianza nuestra conclusión, en la que adsorbentes polares (como las algas marinas) adsorben moléculas polares o medianamente polares, mientras que adsorbentes apolares (como las arcillas modificadas) presentan mayor afinidad con moléculas poco polares. En este caso específico, las arcillas modificadas prefieren al fenol que es menos polar que 2CP y 2NP.

CONCLUSIONES

Biosorción es una propiedad de biomasa viviente y no viviente así como de productos derivados, y es indudablemente un proceso importante en el medio ambiente y en varios procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. La biosorción ha sido propuesta como una biotecnología efectiva y de bajo costo por muchos años; sin embargo, ha sido

extremadamente limitada en su uso industrial a la fecha. Ni siquiera ha sido combinada con otras técnicas para el mejoramiento de las técnicas de limpieza de aguas residuales. Esta técnica es frecuentemente comparada con las tecnologías de intercambio iónico y a menudo propuesta como una alternativa mucho más barata. Sin embargo, como se mencionó previamente, la especificidad es un problema ya que los biosorbentes muestran ciclos de vida cortos. Sugerencias comunes para la dirección de investigaciones futuras incluyen la identificación de biosorbentes mejores y de mejor selectividad, un mejor desarrollo de modelos de biosorción y la identificación de mecanismos de adsorción adecuados y coherentes con los resultados obtenidos. Asimismo, es de vital importancia, el proporcionar un mayor estudio de mercado de escala y costos de empresa. Luego de muchos años de investigación en biosorción, ¿puede debatirse si mayores estudios en el área llevarán a un significativo desarrollo o nuevas contribuciones para el entendimiento del proceso? La respuesta es que aún hay mucho por hacer en el área de biosorción. El campo de la adsorción de compuestos orgánicos es aún un enigma y se sabe muy poco sobre la efectividad de biosorbentes para la remoción de sustancias como fenoles, tintes de cabello, pesticidas e incluso de antibióticos. El problema de la biosorción es que ha recaído demasiado en su uso para la eliminación de metales. El mercado de biosorción de metales está demasiado saturado, aunque análisis de sistemas polimetálicos aún conforman un tópico inconcluso.

En resumen, la aplicación ambiental de la adsorción de compuestos fenólicos mediante biopolímeros naturales debe recaer en el desarrollo e investigación de nuevos criterios:

- Selección de los biosorbentes más prometedores, entre ellos, las algas marinas se constituyen como fuerte candidatos de acuerdo a nuestros resultados. Estos adsorbentes deben tener una suficientemente alta capacidad de adsorción y selectividad.
- Optimizar las condiciones para la máxima adsorción, incluyendo al pH, temperatura, fuerza iónica y efecto de co-iones.
- Mejorar la selectividad y adsorción mediante modificaciones químicas y/o genéticas.
- Examinar la fuerza mecánica de las biomásas y si es insuficiente para su re-uso, mejorar la rigidez mediante una apropiada inmovilización u otros métodos químicos.
- Evaluar la capacidad de los biosorbentes frente a diferentes condiciones de operación.
- Finalmente, analizar el comportamiento del biosorbente para su uso con efluentes industriales reales, analizando simultáneamente el impacto en la calidad de agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores deseamos agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología del Perú (CONCYTEC) y al Departamento Académico de Química de la Universidad Peruana Cayetano Heredia por el financiamiento para la realización del presente trabajo. Asimismo, expresamos nuestra sincera y especial gratitud a María Sun-Kou y José Lazo de la PUCP por el apoyo en la parte experimental del proyecto y por los comentarios acerca de esta revisión.

BIBLIOGRAFÍA

1. García J., Diez F. y Coca J., *Ingeniería Química*, 1989, 238, 151-158.
2. Antizar-Ladislao B., Galil N., *Water Res.*, 2004, 38, 267-276.
3. Thawornchaisit U., Pakulanan K., *Bioresour. Technol.*, 2007, 98, 140-144.
4. Keith L., Telliard W., *Environ. Sci. Technol.*, 1979, 13, 416-420.
5. U.S. Environmental Protection Agency. Method 604. Phenols in Federal Register, EPA Part VIII, 40 CFR Part 136, 2004, 58.
6. Hennion M., Pichon V., Barcelo D., *TrAC*, 1994, 13, 361-365.
7. Shirgaonkar I., Joglekar H., Mundale V., Joshi J., *J. Chem. Eng. Data*, 1992, 37, 175-179.
8. Tancredi N., Medero N., Moller F., Piriz J., Plada C., Cordero J., *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 279, 357-363.
9. <http://www.liquidplatinum.co.za/Images/FiltrationSpectrum.jpg>
10. Radhika M., Palanivelu K., *J. Hazard. Mater.*, 2006, B138, 116-124.
11. Denizli A., Cihangir N., Tuzmen N., Alsancak G., *Bioresour. Technol.*, 2005, 96, 59-62.
12. Cañizares-Villanueva R., *Rev. Latinoamer. Microbiol.*, 2000, 42, 131-143.
13. Davis T., Volesky B., Mucci A., *Water Res.*, 2003, 4311-4330.
14. Vijayaraghavan K., Yun Y-S., *Biotechnol. Adv.*, 2008, 26, 266-291.
15. Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blazquez L., Muñoz J., *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2006, 26, 223-235.
16. Cuizano N., Navarro A., *An. Quím.*, 2008, 104, 120-125.
17. Volesky B., *Biosorption and biosorbents*, Florida CRC press, 1990, 3-5.
18. Jalali R., Ghafourian H., Asef Y., Davarpanah S., Sepher S., *J. Hazard. Mater.*, 2002, B92, 253-262.
19. Ramos K., Llanos B., Maldonado H., Navarro A., *An. Quím.*, 2007, 103, 36-40.
20. Rojas G., Silva J., Flores J., Rodriguez A., Ly M., Maldonado H., *Sep. & Purif. Technol.*, 2005, 44, 31-36.
21. Navarro A., Blanco D., Llanos B., Flores J., Maldonado H., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2004, 70, 147-157.
22. Ramos K., Navarro A., Chang L., Maldonado H., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2004, 70, 137-146.
23. Blanco D., Llanos B., Cuizano N., Maldonado H., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2005, 71, 237-245.
24. <http://www.taringa.net/posts/noticias/1335345/Mar-de-algas.html>
25. Cuizano N., Llanos B., Navarro A., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2009, 75, 33-43.
26. Reyes U., Navarro A., Llanos B., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2009, submitido
27. Navarro A., Ramos K., Campos K., Maldonado H., *Rev. Iberoamer. Polim.*, 2006, 7, 115-128.
28. Volesky B., *Water Res.*, 2007, 41, 4017-4029.
29. Figueira M., Volesky B., Ciminelli V., Roddick F., *Water Res.*, 2000, 34, 196-204.
30. Navarro A., Portales R., Sun-Kou M., Llanos B., *J. Hazard. Mater.*, 2008, 156, 405-411.
31. Sheng P., Ting Y., Chen J., Hong L., *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 26, 119-123.
32. http://www.aqa.org.ar/iyqparte2_archivos/image002.gif
33. http://www.glycomix.co.uk/images/vesiculosus_fucoidan_lrge.gif
34. Fourest E., Volesky B., *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 277-282.
35. Navarro A., Cuizano N., Portales R., Llanos B., *Sep. Sci. & Technol.*, 2008, 43, 3183-3199.

36. Navarro A., Cuizano N., Lazo J., Sun-Kou M., Llanos B., *J. Hazard. Mater.*, 2009, 164, 1439-1446.
37. Navarro A., Lazo J., Cuizano N., Sun-Kou M., Llanos B., *Sep. Sci. & Technol.*, 2009, 44, 2491-2509.
38. Rubin E., Rodriguez P., Herrero R., Sastre de Vicente M., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, 81, 1093-1102.
39. Dean J., 1992. Lange's Handbook of Chemistry, 14th Edition, Mc-Graw Hill INC, US.
40. Cuizano N., Llanos B., Navarro A., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2009, 75, 213-220.
41. Yaneva Z., Koumanova B., *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 293, 303-310.
42. Allen S., Koumanova B., Kircheva Z., Nenkova S., *Ind. Chem.. Eng. Res.*, 2005, 44, 2281-2290.
43. Chan W., Fu T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 67, 1085-1096
44. Xiaoli C. Youcai Z., *J. Hazard. Mater.*, 1995, 137, 410-415.
45. Mbui D., Shiundu P., Ndonge R., Kamau G., *J. Environ. Monit.*, 2002, 4, 978-984.
46. Abdulkarim M., Darwish N., Magdy Y., Dwaidar A., *Eng. Life Sci.*, 2006, 2, 161-169.
47. Lazo J., Navarro A., Sun-Kou M., Llanos B., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2007, 73, 166-170.
48. Lazo J., Navarro A., Sun-Kou M., Llanos B., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2008, 74, 3-19.