

RELEVANCIA DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE IONES METÁLICOS MEDIANTE ALGAS PARDAS

Norma A. Cuizano^a, Úrsula F. Reyes^a, Susana Domínguez^a, Bertha P. Llanos^{*a},
Abel E. Navarro^b

RESUMEN

El efecto del pH en el proceso de biosorción de metales pesados es evaluado considerando la química del ion metálico mediante experimentos discontinuos a temperatura ambiente. Se evaluó la adsorción de los iones metálicos de plomo, zinc, cobre, cadmio y oro con las algas marinas pardas *Lessonia nigrescens* Bory (L13) y *Macrocystis integrifolia* Bory (S12). Los resultados muestran un fuerte efecto del pH en la química acuosa del ion metálico dominada por aquo e hidroxio-complejos, la cual es condicionada por la propia acidez del catión. Experimentalmente se comprueba la preferencia de ambas algas por el ion Pb (II) y Cd (II). La afinidad de las algas con los iones estudiados sigue la tendencia: Pb > Cd > Zn ≈ Cu. El ion AuCl₄⁻ mostró una lenta cinética de formación de cloro e hidroxilo complejos que depende fuertemente del pH, lo que sugiere un peculiar mecanismo por intercambio de ligandos en comparación del conocido intercambio iónico que fue observado para los cationes divalentes estudiados.

Palabras clave: biosorción, pH, metales pesados, algas pardas, especiación química.

RELEVANCE OF THE pH ON THE ADSORPTION OF METALLIC IONS BY BROWN SEAWEEDES

ABSTRACT

The effect of the pH on the biosorption process of heavy metals is evaluated by considering the chemistry of the metal ions by means of batch experiments at room temperature. The adsorption of the metal ions of lead, zinc, copper, cadmium and gold were evaluated on the brown seaweeds *Lessonia nigrescens* Bory and *Macrocystis integrifolia* Bory. The results show a strong pH effect on the aqueous chemistry of the metal ions dominated by aquo and hydroxo complexes. This aqueous chemistry is conditioned by the own acidity of the cation. The preference of both algae towards the Pb (II) ion was experimentally confirmed. The affinity of the algae towards the studied metal ions followed the trend: Pb > Cd > Zn ≈ Cu. The AuCl₄⁻ ion showed a slow kinetics in the formation of chloro and hydroxyl complexes. These complexes strongly depended on the pH. This suggests a unique mechanism by ligands exchange rather than the well-known ionic exchange that was observed for the studied divalent cations.

Key words: biosorption, pH, heavy metals, brown seaweed, chemical speciation.

^a Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Lima 31, Perú.

^b Graduate School of Arts and Science, New York University, 100 Washington Square East, New York, NY, 10003, US. * bllanos@upch.edu.pe

INTRODUCCIÓN

La contaminación es un cambio perjudicial en las características físicas, químicas o biológicas del aire, tierra o agua que pueden afectar nocivamente al medio ambiente. Es decir, la contaminación se define como la presencia de concentraciones elevadas por encima de valores concretos, de ciertas sustancias, sedimentos u organismos en el agua o en la atmósfera¹. Para fines prácticos, en este trabajo, se utilizó la palabra contaminación para referirnos a cualquier cambio en la calidad natural del agua causada por factores químicos ya sean de origen natural o antropogénico².

Los constituyentes químicos de las aguas residuales son con frecuencia clasificados en inorgánicos y orgánicos; dentro de los diferentes tipos de contaminantes inorgánicos, no sólo en el agua, sino en el medio ambiente en general, los metales pesados han sido identificados como los contaminantes más peligrosos. Los metales pesados son aquellas sustancias que tienen una densidad superior a los cinco gramos por centímetro cúbico (cinco veces la densidad del agua)³; en cierto grado estos metales son solubles en agua, pero son más solubles a pH ácidos⁴. El rasgo distintivo de la fisiología de los metales pesados, es que muchos de ellos, y otros, son esenciales para el crecimiento como el Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo; éstos se utilizan en pigmentos respiratorios (hierro, cobre, vanadio), enzimas (zinc), vitaminas (cobalto) y otros procesos metabólicos. Los metales pesados resultan tóxicos cuando exceden las concentraciones normales; tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas⁵.

Entre los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad de los metales pesados se encuentran: 1) el desplazamiento de iones metálicos esenciales de biomoléculas y bloqueo de sus grupos funcionales; 2) la modificación de la conformación activa de las biomoléculas, especialmente enzimas y polinucleótidos; 3) la ruptura de la integridad de las biomoléculas, y 4) la modificación de otros agentes biológicamente activos⁶. Los metales tóxicos están presentes sólo en pequeñas cantidades en casi todas las aguas naturales.

Desafortunadamente, los metales pesados forman parte de los residuos de actividades mineras, comerciales e industriales, debiendo ser removidos para evitar que se descarguen directamente al ambiente y provoquen alteraciones al mismo. Las actividades industriales generan una contaminación a gran escala con metales pesados; organismos tales como la Agencia de Protección Ambiental (EPA), han regulado los parámetros de descargas de aguas residuales; sin embargo, cuando las descargas industriales exceden los parámetros, muchas industrias diluyen sus descargas de materiales peligrosos.

Los metales son especies químicas no degradables ni biológica ni químicamente en la naturaleza; por tal motivo, una vez vertidos al medio ambiente, sólo pueden distribuirse entre los entornos: aire, agua y suelo, a veces cambiando su estado de oxidación, o incorporándose en los seres vivos. Los compuestos que contienen otros metales pueden alterarse, pero los metales pesados aún permanecen en las formas más tóxicas del metal. Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, a los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de aguas superficiales y subterráneas se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente⁷.

Bajo ciertas circunstancias estos elementos pueden almacenarse en concentraciones tóxicas y causar daños ecológicos. En la minería existe una exposición superficial con una alta concentración de los elementos tóxicos, dando por resultado la contaminación del suelo, de la biota y del agua². El término bioacumulación hace referencia a la acumulación neta, con el paso del tiempo de metales (u otras sustancias persistentes) en un organismo a partir de fuentes tanto bióticas como abióticas. El término biomagnificación significa la acumulación progresiva de ciertos metales pesados (y otras sustancias persistentes) de uno a otro nivel trófico sucesivo; está relacionada con el coeficiente de concentración en los tejidos de un organismo depredador en comparación con el de su presa.

En respuesta a este problema, durante la década pasada, la biorremediación ha sido vista como una solución tentativa, debida a su bajo costo y selectividad por metales pesados a bajas concentraciones. La eliminación de metales por biomasa muerta (biosorción) es más atractiva comparada al uso de células vivas (bioacumulación) debido a varias razones: el crecimiento y propagación de la biomasa pueden ser alteradas por la misma toxicidad del contaminante; a los cuidados que el crecimiento celular requiere y a la multiplicidad de mecanismos posibles^{8,9}; es por ello que la biosorción constituye una vía tecnológica útil para la biorremoción de metales tóxicos de aguas de desechos. En el presente trabajo se enfatiza en el uso de algas marinas para la eliminación de metales pesados de efluentes industriales debido a su abundancia en el litoral peruano, a su gran diversidad que las hace aplicables a distintos fines biotecnológicos y a su irrisorio costo en el mercado.

El rol del pH ha sido ampliamente estudiado para varios sistemas, reconociendo su fuerte influencia en el proceso de biosorción^{10,11}; lamentablemente, la información aún no es suficiente, quedando remanentes numerosas interrogantes sobre la relación de un mismo adsorbente frente a varios metales pesados; para tal efecto, se propuso como objetivo de este estudio, el evaluar diversos metales pesados (tóxicos y preciosos) ante dos algas marinas del litoral peruano, para analizar la contribución del pH que condiciona la eficiente interacción entre el ion metálico y la superficie del adsorbente.

PARTE EXPERIMENTAL

Soluciones: Se usó nitrato de cadmio II tetrahidratado, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cloruro de oro III, AuCl_3 , y sulfato de zinc heptahidratado, $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de Sigma-Aldrich, nitrato de plomo II, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, y sulfato de cobre II de Merck, todos de grado analítico. Las soluciones stock fueron preparadas con agua desionizada, purificada por ósmosis reversa mediante el equipo Barnstead/Thermolyne (Dubuque, IA) D2714, el cual proporciona agua con una conductividad de 18 m Ω . Se prepararon diferentes soluciones de cada uno de los iones metálicos, mediante dilución de su respectivo stock hasta alcanzar la concentración deseada del ion metálico en cuestión.

El pH de las soluciones fue ajustado entre los valores de pH de 2 y 6 para Pb, Cd y Cu; entre 2 y 7 para Zn, y entre 2 y 5 para Au. Esto se llevó a cabo usando soluciones diluidas de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. El pH fue controlado por un pH-metro Thermo Electron Corporativo Modelo: Orion 525 At. El rango estudiado de pH depende de la solubilidad del ion metálico en solución acuosa. Las soluciones de oro presentaron diferentes especies químicas que cambiaban con el tiempo, por lo que los valores de pH iniciales son aproximados.

Biomasa: Las algas marinas pardas *Lessonia nigrescens* Bory (L13) y *Macrocystis integrifolia* Bory (S12) fueron recolectadas de las playas de Tacna y Marcona en Perú, respectivamente, a una distancia aproximada de 200 m de la orilla. Las algas fueron lavadas con abundante agua potable, llevadas al laboratorio para su identificación taxonómica y mantenidas bajo refrigeración. Con el fin de descartar la presencia de otros iones metálicos en los adsorbentes, las algas fueron agitadas a 250 rpm durante 3h en una solución 3M de HCl. Luego se lavó las algas con agua tipo I hasta que el sobrenadante dio neutro al papel de tornasol. Finalmente, los adsorbentes fueron secados a temperatura ambiente, molidos y tamizados hasta alcanzar un diámetro de partícula entre 106 y 150 μm . Los biosorbentes se almacenaron en un desecador con sílica gel hasta su uso.

Pruebas de biosorción: Se llevaron a cabo experimentos discontinuos con los iones metálicos de plomo, zinc, cobre, cadmio y oro, bajo sus formas químicas: Pb(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II) y AuCl_4^- , respectivamente. Estos iones metálicos fueron puestos en contacto con los mismos adsorbentes L13 y S12 a diferentes valores de pH, dependiendo de la precipitación de los metales. Para todos los metales (excepto oro) se mezcló 20mg de adsorbente con 100mL de solución del metal de concentración inicial de 100 ppm; para el oro, se mezcló 10mg del adsorbente con 50mL de solución de una concentración de 30 ppm. La diferencia de estos parámetros iniciales no afecta el equilibrio ya que la relación masa/volumen del adsorbente y solución se mantienen en una relación 1:5.

Las muestras por duplicado fueron sometidas bajo agitación orbital de 200 rpm durante 20 horas a temperatura ambiente. Luego de alcanzar el equilibrio (estudios preliminares), se filtró la mezcla en papel Whatman N°42 y se midió el contenido del ion metálico en el filtrado mediante un espectrofotómetro de absorción atómica a la llama (Perkin Elmer 3110).

Análisis de los datos: La cantidad de metal adsorbido fue calculado mediante:

$$q = (C_i - C_f) V / m$$

donde q es la capacidad de adsorción (mg de metal/ g de biosorbente), V es el volumen de la solución (mL), C_i es la concentración inicial de metal en solución ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_f es la concentración en el equilibrio de la solución ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), y m es la cantidad de biosorbente seco (g).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adsorción de metales pesados por biopolímeros es fuertemente influenciada por el pH del medio. Dicho efecto es (i) a nivel de la disponibilidad de los iones metálicos en su forma adsorbible en solución acuosa y (ii) a nivel de la activación de grupos funcionales (potenciales centros de adsorción) en la superficie del adsorbente. Se evaluó (i) sometiendo diferentes iones metálicos (aniónico y catiónicos) con los mismos adsorbentes L13 y S12.

La formación de aquo e hidroxocomplejos de metales en solución acuosa, condiciona la especiación química en la cual el ion se encuentra presente¹²; dicho comportamiento es regulado por el pH, entendido como el equilibrio de los iones hidronio y oxhidrilo en solución; de tal forma que proporciona los ligandos a los que estará unido el ion metálico.

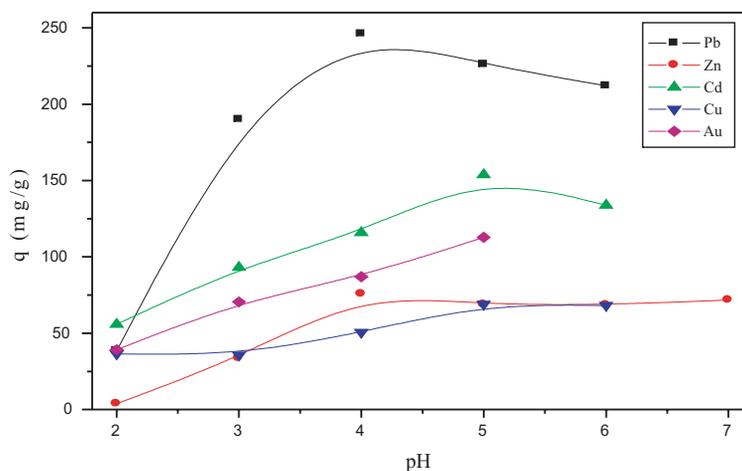


Figura 1. Efecto del pH en la biosorción de diferentes iones metálicos con el alga marina L13

Para el presente estudio se seleccionaron cuatro cationes divalentes (Pb, Zn, Cd y Cu); por ser de importancia biológica (cobre y zinc) y por su impacto en la contaminación de efluentes mineros e industriales (Pb y Cd) y un anión monovalente AuCl_4^- , representando a los metales preciosos. Las figuras 1 y 2 muestran los resultados del efecto del pH ante los citados iones metálicos, los cuales pueden analizarse desde tres puntos de vista: i) superioridad del ion Pb (II) frente a todos los demás iones como adsorbatos; ii) la adsorción de todos los iones metálicos entre valores de pH de 4 y 5; y iii) efecto del pH y la química acuosa de los iones metálicos.

- i) La superioridad del ion Pb (II) frente a otros metales pesados ha sido demostrada anteriormente¹³⁻¹⁵. Dicha superioridad es explicable en base al concepto de la acidez de Lewis, definida como la relación masa/carga de determinado catión. Poseer una gran masa involucra tener un volumen adecuado que genera una eficiente separación de cargas dentro del ion metálico, permitiendo una alta polarización dentro del ion que minimiza las repulsiones electrón-electrón entre el adsorbente y adsorbato. Es decir, si tenemos cationes isoivalentes, el ion de mayor peso atómico será mejor y más eficientemente adsorbido en comparación de los demás, debido a su acidez y su interacción con pares de electrones libres del adsorbente será favorecida. Esta hipótesis ha sido corroborada anteriormente¹². Según los resultados obtenidos; esta hipótesis se cumple ya que se observa la siguiente tendencia en capacidades de adsorción para los iones divalentes: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} \approx \text{Cu}$, en total acuerdo con la relación masa/carga.

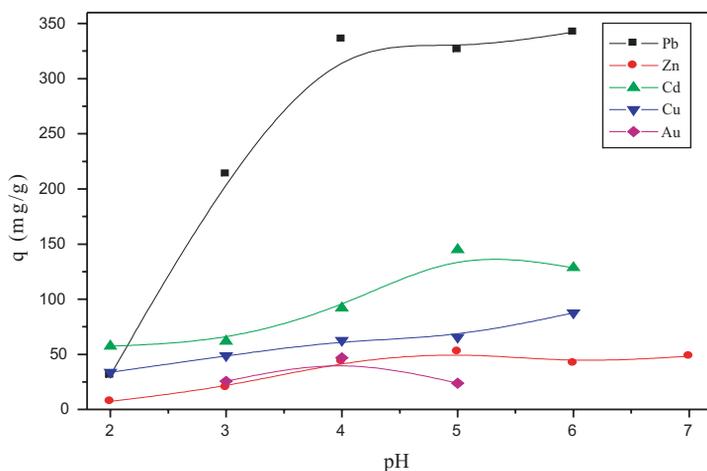


Figura 2. Efecto del pH en la biosorción de diferentes iones metálicos con el alga marina S12

- ii) El ion oro (III), bajo la forma AuCl_4^- , presente un efecto del pH en su adsorción en las algas marinas limitada por su solubilidad. Su relación masa/carga debería permitir altos valores de capacidad de adsorción (comparables al plomo), sin embargo, ese comportamiento no es observado. La baja adsorción de oro podría atribuirse a la constante asociación y disociación de complejos de oro con iones hidroxilo y cloruro que están presentes en la solución y que constituyen fuerte competidores frente a los centros de adsorción de las algas marinas.

Si pensamos acerca de un mecanismo tentativo de iones Au (III), podríamos descartar completamente la presencia de interacciones electrostáticas, ya que todos los complejos posibles de Au (III) están cargados negativamente y, por ende, se repelen en la superficie negativa del adsorbente debido a los alginatos. Por otro lado, si descartamos una interacción electrostática, cabría la posibilidad de otros dos tipos de interacciones: dipolo-dipolo y de dispersión. Las interacciones dipolo-dipolo también estarían dejadas de lado, ya que AuCl_4^- es una especie negativa y la superficie de las algas poseen una alta densidad electrónica debido a la presencia de polialginatos, hidroxilos y fucoidanos¹⁶. La repulsión de polaridades negativas tendría un costo energético muy alto para que la adsorción se lleve a cabo. Finalmente, las fuerzas de dispersión, son interacciones muy débiles, presentes en todos los compuestos y elementos. La pequeña contribución de las fuerzas de dispersión produciría una adsorción casi despreciable o muy reducida. Sin embargo, los resultados muestran capacidades de adsorción alrededor de 115 mg/g para el alga L13, que está muy por encima de la adsorción de iones Zn y Cu. Incluso para S12, que reporta una menor capacidad de adsorción de Au, la adsorción de AuCl_4^- es comparable con la adsorción de Zn (II). Si bien, se necesitan más estudios al respecto, podríamos sugerir un intercambio de ligandos para Au (III). Es decir, el ion áurico está unido a 4 ligandos cloruro o hidroxilo, pero en contacto con los pares de electrones libres

de los adsorbentes, un ligando cloruro es substituido por un centro de adsorción, que pasaría a ser un nuevo ligando. Este tentativo mecanismo de adsorción, estaría de acuerdo con la capacidad de adsorción, ya que este nuevo complejo sería poco estable debido al impedimento estérico generado por el nuevo ligando provenientes de los adsorbentes y los tres ligandos cloruros o hidroxilo que rodean al ion áurico. Dado que el mecanismo sería un simple intercambio de ligandos, la carga de la superficie del adsorbente pasa a segundo plano y el efecto del pH residiría especialmente en la formación de iones complejos de Au (III).

- iii) La química acuosa del ion metálico es el rol más importante que desempeña el pH en la adsorción de iones metálicos¹². Los metales de transición, entre los cuales se encuentran la mayoría de los metales pesados, se caracterizan por su habilidad en la formación de complejos de coordinación con ligandos que poseen pares de electrones libres, en busca de la estabilización de sus orbitales *d* vacantes o parcialmente llenos. La molécula de agua es un excelente ligando y la formación de aquo-complejos es inevitable. A mayor número de ligandos rodeando un catión metálico, mayor será su radio iónico y su volumen, convirtiéndolo al catión en una especie estéricamente impedida para una eficiente interacción con la superficie del adsorbente. La formación de complejos con el agua es regulada por el pH, ya que a altos valores de pH, la concentración de iones oxhidrilo aumenta en la solución y es capaz de formar hidroxocomplejos, los cuales no sólo aumentan el volumen del catión sino que disminuyen su carga neta, disminuyendo también su afinidad con el adsorbente.

Mediante estudios de especiación química en soluciones acuosas, ha sido demostrado que el ion Pb (II) se mantiene en su forma Pb (II) como especie predominante hasta pH 4, pH al cual la especie Pb(OH)⁺ aparece como nueva especie emergente. Los iones Cd (II)¹⁸ y Zn (II)¹⁹ tienen un comportamiento muy similar teniendo a las especies Cd (II) y Zn (II) como iones predominantes por debajo de pH 5,5 y presentado a los iones Cd(OH)⁺ y Zn(OH)⁺ como iones emergentes a valores de pH más altos. El ion Cu (II) tienen una química acuosa un poco más complicada²⁰, pero la especie predominante en todo el rango de pH es Cu(II); otras especies que se pueden encontrar son Cu(OH)⁺ en muy bajas concentraciones. Todos estos valores de pH concuerdan perfectamente con el pH óptimo para los iones metálicos estudiados; por ejemplo para Pb (II) y Zn (II) la máxima capacidad de adsorción se observó alrededor de 4 -5 para ambas algas, mientras que para Cd (II) fue de alrededor de 5 para ambas algas L13 y S12. En el caso de cobre, ya que la especiación química no es el factor más importante, la adsorción dependería básicamente del adsorbente; por lo tanto mientras más negativo se encuentre el adsorbente, mayor será la adsorción de ion cobre II. Dado que a pH mayores de 3,0, la superficie del adsorbente está negativamente cargado¹⁶, es de esperarse que valores de pH altos, producirán una mayor adsorción para el ion Cu (II).

CONCLUSIONES

El material propuesto es una excelente herramienta, útil para el entendimiento del efecto del pH en el proceso de adsorción de metales tóxicos y preciosos y promueve el uso coherente de biopolímeros naturales presentes en biomasa de desecho para la adsorción selectiva de los mismos. La evaluación del efecto del pH con respecto al adsorbato, por medio de distintos iones metálicos elucida la gran complejidad de la química acuosa de los iones metálicos, cuya

especie química predominante depende fuertemente de la acidez del medio, sin dejar de lado la importancia de la acidez del catión, necesaria para competir con otros iones por los sitios activos en la superficie del adsorbente.

De los resultados experimentales se concluye la preferencia de los biosorbentes por el ion plomo divalente sobre los demás iones (cationes y aniones) a iguales condiciones experimentales, siendo la acidez de Lewis del ion plomo (II) la responsable de esta diferencia.

La afinidad de las algas estudiadas sigue la tendencia: $Pb > Cd > Zn \approx Cu$. Asimismo, las algas marinas poseen una alta afinidad hacia metales pesados gracias a la alta concentración de grupos carboxilo de polialginatos, los cuales se cargan negativamente a pH mayores de 3,0.

Finalmente, queda demostrado que la adsorción de cationes divalentes como Pb, Zn, Cd y Cu se da principalmente por vía electrostática (intercambio iónico), mientras que para la adsorción de Au se propone un mecanismo peculiar que involucra un intercambio de ligandos. Esto confirma la lenta cinética en la formación de iones complejos condicionada por el pH.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos nuestra sincera gratitud al Fondo Concursable de Apoyo a la Investigación de la UPCH y al Departamento Académico de Química por el apoyo brindado para la realización de esta investigación. También hacemos extensivo nuestro agradecimiento a las señoritas Ivonne Chión y Ángela Manrique por su colaboración en el proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Horsfall M., Abia A., *Water Res.*, 2003; 37, 4913-4923.
2. Guibal E., Roulph C., Le Cloriec P., *Environ. Sci. Technol.*, 1995; 29, 2496-2503.
3. Cotton F., Wilkinson G., *Química Analítica Avanzada*. México: Ed. Limusa; 1976.
4. http://es.wikipedia.org/wiki/Metal_pesado
5. Baran EJ., *Química Bioinorgánica*. Madrid: Ed. McGraw-Hill; 1995.
6. Jain C., Singhal D., Sharma M., *J. Hazard. Mater.*, 2004; B114, 231-239.
7. Volesky B., *Biosorption and Biosorbents*. Florida: CRC Press; 1990.
8. Bishop P., *Pollution prevention: fundamentals and practice*. Beijing: Tsinghua University Press; 2002.
9. Volesky B., *Hydrometallurgy*, 2001; 59, 203-219.
10. Schiewer S., Volesky B., *Environ. Sci. Technol.*, 1997; 31, 1863-1871.
11. Mohapatra H., Gupta R., *Bioresour. Technol.*, 2005; 96, 1387-1398.
12. Pagnanelli F., Esposito A., Toro L., Veglio F., *Water Res.*, 2003; 37, 627-633.
13. Sheng P., Ting Y., Chen J., Hong L., *J. Colloid Interface Sci.*, 2004; 275, 131-141.
14. Suzuki Y., Kametani T., Maruyama T., *Water Res.*, 2005; 39, 1803-1808.
15. Chojnacka K., Chojnacki A., Gorecka H., *Chemosphere*, 2005; 59, 75-84.
16. Navarro A., Portales R., Sun-Kou R., Llanos B., *J. Hazard. Mater.*, 2008; 156, 405-411.
17. <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/825>
18. The World Health Organization "Cadmium, Environmental Aspects". Finlandia: WHO, 1992.
19. Campos K. Selección del mejor biosorbente para la Biosorción de ion Zinc (II): Modelamiento y Cinética, Tesis para optar el título de Licenciado en Química, UPCH, Perú, 2004.
20. <http://www.cec.uchile.cl/~cabierta/revista/15/articulos/pdf/paper4.pdf>