

ESTUDIO CINÉTICO DE BIOSORCIÓN DE Pb(II) POR *Klebsiella* sp. 3S1 AISLADA DE UNA ZONA CONTAMINADA

A. J. Muñoz, E. Ruiz, M. Moya, F. Espínola*

Dpto. Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. Universidad de Jaén, Las Lagunillas, 23071 Jaén.
fespino@ujaen.es

Resumen

El objetivo de este estudio es comparar diferentes modelos cinéticos de biosorción de Pb(II) por una bacteria, *Klebsiella* sp. 3S1, aislada de una planta de tratamiento de aguas residuales en Linares, zona en la que ha habido una intensa actividad minera de plomo (galena). Aparte de la eficacia es importante identificar los mecanismos de biosorción y las etapas controlantes de los mismos, que incluyen transporte de materia, reacciones químicas y bioacumulación. Tradicionalmente se han utilizado regresiones lineales para ajustar los datos experimentales y varios modelos cinéticos, aunque en la mayoría de los casos se siguen utilizando ecuaciones de pseudo-primero y pseudo-segundo orden, que suponen que las etapas controlantes las constituyen reacciones químicas.

En nuestro estudio hemos utilizado cuatro modelos cinéticos, métodos lineales y no lineales y diferentes límites de integración, llegando a la conclusión de que el modelo de pseudo-segundo orden y las regresiones no lineales son mejores, además, utilizar los límites: para $t=0$, $q=q_i$ frente a para $t=0$, $q=0$, proporcionan mejores ajustes, donde t es el tiempo (min), q la capacidad de biosorción (mg de Pb(II)/g de biomasa seca) y q_i corresponde a una capacidad de biosorción rápida, prácticamente instantánea, al comienzo del experimento. La utilización de estos últimos límites constituye una gran diferencia con respecto a lo encontrado en bibliografía.

Palabras clave: Biosorción, Cinética, *Klebsiella* sp. 3S1, Plomo.

Introducción

La biotecnología ofrece grandes posibilidades para eliminar iones metálicos empleando la capacidad que tienen diferentes bacterias y otros microorganismos de captar los cationes, biosorción. Frente a las tecnologías tradicionales la biosorción se presenta como una alternativa eficiente y de bajo coste especialmente a bajas concentraciones de metales (<100 mg/L). Por ejemplo, la precipitación no siempre garantiza que la concentración de metales en el efluente tratado esté dentro de los niveles establecidos por las normas de emisión para el vertido en cuencas hídricas y las resinas de intercambio iónico, bastante eficientes, son costosas (Volesky, 2003; Vullo, 2008). Por otro lado, las zonas contaminadas son fuentes de microorganismos resistentes a los metales (Gadd, 2009), por lo que es importante investigar los microorganismos autóctonos para la eliminación de dichos metales pesados.

Materiales y Métodos

Como biosorbente se han utilizado células de *Klebsiella* sp. 3S1 aisladas e identificadas de una planta de tratamiento de aguas residuales de la localidad de Linares siguiendo el procedimiento indicado en Muñoz *et al.*, 2012. Para la preparación de las disoluciones de plomo se ha utilizado $Pb(NO_3)_2$ grado PA, riqueza 99 % de Panreac y como electrolito soporte NaCl 0,1 M, agua desmineralizada y ajustando el pH con NaOH 0,1 M o HNO_3 0,1 M, según el caso. La biomasa se preparó incubando las células de la bacteria en medio YPG a 30 °C con agitación, posterior centrifugación a 6000 rpm y lavado con electrolito.

Para llevar a cabo los estudios cinéticos se han hecho ensayos de biosorción utilizando múltiples matraces Erlenmeyer de 100 mL en un agitador orbital Sartorius modelo Certomat IS

termostatzado a 30°C y con agitación constante de 200 rpm. Los matraces se llenaron con un volumen de disolución metálica de 50 mL, a pH inicial 5, con dos concentraciones diferentes de biomasa y metal.

EXPERIMENTO 1: 50 mg/L de Pb(II) y 0,11 g/L de biomasa seca.

EXPERIMENTO 2: 25 mg/L de Pb(II) y 0,28 g/L de biomasa seca.

La toma de muestras se ha hecho a diferentes intervalos de tiempo retirando dos matraces cada vez (2 réplicas), las mezclas se han filtrado con filtros Millipore de 0,22 µm y el filtrado se ha acidificado con una gota de HNO₃ 0,1 M. La concentración de metal en la disolución se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo AAnalyst 800. Como variable dependiente se ha utilizado la capacidad de adsorción, medida en mg de metal adsorbido por g de biomasa seca:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad [1]$$

Donde C_i y C_f son respectivamente las concentraciones inicial y final de Pb(II) en las disoluciones (mg/L), V es el volumen de disolución (0,05 L) y m es la biomasa seca de *Klebsiella* sp. 3S1 (g). Para el ajuste de los datos experimentales obtenidos a los modelos cinéticos se ha utilizado el programa IBM SPSS Statistics, versión 19, de SPSS Inc. y IBM Company.

Resultados y Discusión

La cinética de la biosorción indica principalmente que etapa controla el proceso: reacción química o transferencia de materia (Volesky, 2003). En la mayoría de los casos se supone que la adsorción estará controlada por reacciones químicas y no por difusión, a lo cual contribuye la agitación mecánica. No obstante, nosotros hemos probado tres modelos de control por reacción química y uno de difusión intrapartícula. También hemos utilizado métodos de regresión lineal y no lineal, obteniendo siempre los mejores resultados con regresiones no lineales, y utilizado diferentes límites de integración, para t=0, q=0 y para t=0, q=q_i, donde q_i corresponde a una capacidad de biosorción rápida, prácticamente instantánea, al comienzo del experimento. La utilización de estos últimos límites constituye una gran diferencia con respecto a lo encontrado en bibliografía, ya que se utiliza de forma generalizada los límites para t=0, q=0. Los modelos cinéticos ensayados se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Modelos cinéticos ensayados

Modelo	Ecuación
Pseudo-primero orden o de Lagergren (Febrianto <i>et al.</i> , 2009)	$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$
Pseudo-segundo orden (Ho <i>et al.</i> , 1996)	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$
Elovich (Cheung <i>et al.</i> , 2001)	$\frac{dq}{dt} = ae^{-bq}$
Difusión intrapartícula o de Weber y Morris (Febrianto <i>et al.</i> , 2009)	$q = k\sqrt{t}$

Donde: q es la capacidad de biosorción a un tiempo t (min), según la ecuación 1 (mg·g⁻¹)
q_e es la capacidad de biosorción en el equilibrio (mg·g⁻¹)
k₁ es la constante cinética de pseudo-primero orden (min⁻¹)
k₂ es la constante cinética de pseudo-segundo orden (g·mg⁻¹·min⁻¹)
a representa la velocidad de biosorción inicial (mg·g⁻¹·min⁻¹) en el modelo Elovich
b está relacionada con la extensión de la superficie ocupada (g·mg⁻¹) en el modelo Elovich
k es la constante de velocidad (mg·g⁻¹·min^{-1/2}) en el modelo de Difusión Intrapartícula

La Figura 1 muestra los resultados experimentales de biosorción para los dos experimentos llevado a cabo. Los valores observados corresponden a la media de dos réplicas. En la gráfica se puede observar que la biosorción se realiza en dos etapas: una primera muy rápida, casi instantánea, y una segunda lenta, aunque ambas contribuyen en la biosorción total del metal. En la Tabla II se recogen los valores de los parámetros de los modelos que mejor ajuste han proporcionado: pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

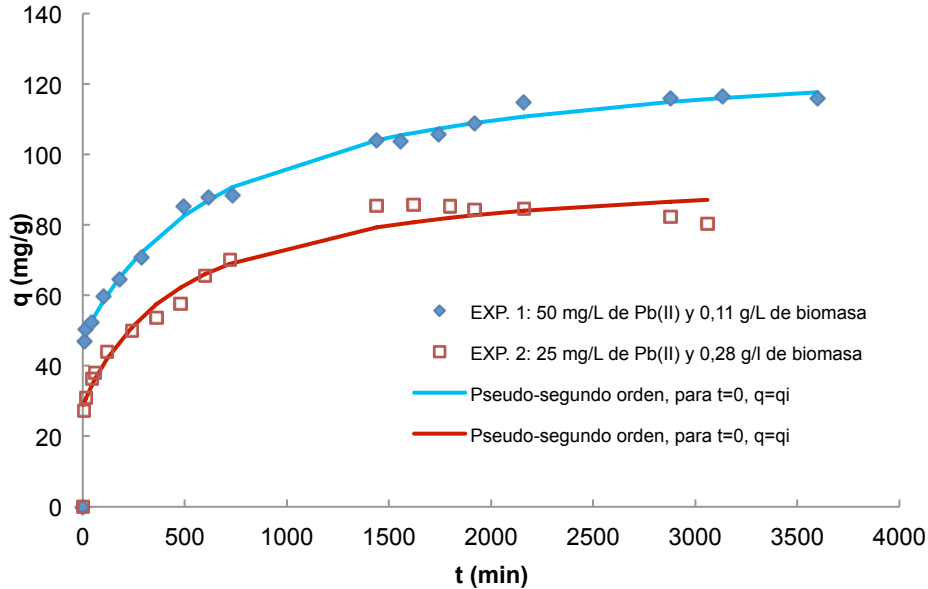


Figura 1. Datos experimentales y curvas predichas por el mejor modelo ensayado.

Los resultados de la Tabla II muestran que el modelo que mejor ajusta nuestros datos experimentales es el de pseudo-segundo orden con los límites para $t = 0$, $q = q_i$, aunque otros modelos también ajustan aceptablemente los datos si se utilizan los mismos límites. Donde mejor se observa este hecho es en el análisis del sumatorio de los cuadrados de los errores, $\sum(q - q_{cal})^2$, expresión ampliamente utilizada para la optimización de los parámetros cinéticos cuando se usan tanto técnicas de regresión lineal como no lineal. La capacidad máxima de biosorción de Pb(II) obtenida es 130,9 mg/g en el Experimento 1. El modelo cinético de difusión intrapartícula no ajusta de forma adecuada los datos, lo cual constata la hipótesis hecha de que el proceso de biosorción de Pb(II) por *Klebsiella* sp. 3S1 está controlado por reacción química y no por difusión. Nuestros resultados son similares a los obtenidos por otros autores con diferentes microorganismos (Ezzouhri *et al.*, 2009; Febrianto *et al.*, 2009; Ezzouhri *et al.*, 2010).

En la Figura 1 se representa también las curvas correspondientes al modelo que mejor ajustan los resultados experimentales, al mismo tiempo que se puede observar la comparación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo. El proceso de biosorción se puede dar por terminado a los 1500 min, una vez alcanzados, prácticamente, los equilibrios.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio indican que *Klebsiella* sp. 3S1 constituye un buen material biosorbente para la eliminación de iones de Pb(II) de disoluciones acuosas, por lo que se puede utilizar para el tratamiento de aguas residuales industriales.

En las condiciones de experimentación ensayadas se puede decir que el equilibrio se alcanza a las 25 horas, no obstante, a efectos prácticos se puede reducir hasta las 10 horas. El modelo que mejor ajusta nuestros datos experimentales es el de pseudo-segundo orden, lo cual coincide ampliamente con lo obtenido en bibliografía. También se puede decir que el proceso de biosorción está controlado por reacción química y no por difusión.

Tabla I. Parámetros de los modelos cinéticos de biosorción de Pb(II) por *Klebsiella* sp. 3S1 que mejor ajustan los resultados experimentales.

		EXP. 1	EXP. 2
Pseudo-primer orden			
Para $t=0, q=0$ y $t=t, q=q$	$q = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e 103,2 k_1 0,00775 r^2 0,437 $\Sigma(q-q_{cal})^2$ 5826	78,15 0,00607 0,627 2781
Para $t=0, q=q_i$ y $t=t, q=q$	$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) + q_i e^{-k_1 t}$	q_e 115,7 q_i 49,43 k_1 0,0013 r^2 0,992 $\Sigma(q-q_{cal})^2$ 81,65	85,43 30,211 0,0018 0,983 124,5
Pseudo-segundo orden			
Para $t=0, q=0$ y $t=t, q=q$	$q = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}\right)}$	q_e 107,5 k_2 1,53E-04 r^2 0,629 $\Sigma(q-q_{cal})^2$ 3836	82,64 1,40E-04 0,774 1686
Para $t=0, q=q_i$ y $t=t, q=q$	$q = q_e - \left(\frac{(q_e - q_i)}{(1 + k_2 t(q_e - q_i))}\right)$	q_e 130,9 q_i 47,57 k_2 1,75E-05 r^2 0,996 $\Sigma(q-q_{cal})^2$ 45,26	96,56 28,84 3,00E-05 0,974 197,4

Referencias

- Cheung, C. W., Porter, J. F., McKay, G. 2001 Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research* **35**(3), 605-612.
- Ezzouhri, L., Castro, E., Moya, M., Espinola, F., Lairini, K. 2009 Heavy metal tolerance of filamentous fungi isolated from polluted sites in Tangier, Morocco. *Afr. J. Microbiol. Res.* **3**, 35-48.
- Ezzouhri, L., Ruiz, E., Castro, E., Moya, M., Espinola, F., Lairini, K. 2010 Mechanisms of Lead Uptake by Fungal Biomass Isolated From Heavy Metals Habitats. *Afinidad* **67**(545), 39-44.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, Ju, Y. H., Indraswati, N. & Ismadji, S. 2009 Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 616-645.
- Gadd, G. M. 2009 Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **84**, 13-28.
- Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forester, C. F. 1996 Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum peat. *Environ. Technol.* **17**, 71-77.
- Muñoz, A. J., Ruiz, E., Abriouel, H., Gálvez, A., Ezzouhri, L., Lairini, K., Espinola, F. 2012 Heavy Metal Tolerance of Microorganisms Isolated from Wastewaters. Identification and Evaluation of its Potential for Biosorption. *Chemical Engineering Journal*. doi: 10.1016/j.cej.2012.09.007.
- Volesky, B. 2003 *Sorption and biosorption*. BV Sorbex, Inc. St. Lambert, Quebec.
- Vullo, D. L., Ceretti, H. M., Daniel, M. A., Ramírez, S. A. M. & Zalts, A. 2008 Cadmium, zinc and copper biosorption mediated by *Pseudomonas veronii* 2E. *Bioresour. Technol.* **99**, 5574-5581.