Propiedades ácido-básicas de *Lentinus edodes* y cinética de biosorción de Cadmio (II)

Abel E. Navarro[1*], Karim P. Ramos[2], Rosario Agapito[2] y Norma A. Cuizano[2]

[1]*Chemistry Department, Graduate School of Arts and Sciences, New York University, New York, NY, US.*
[2]*Departamento Académico de Química, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Urb. Ingeniería, Lima, Perú.*

Recibido 17 Agosto 2006, revisado 18 Septiembre 2006, aceptado 11 Octubre 2006

Acid-base properties of Lentinus edodes and Cadmium (II) biosorption kinetics

Abstract

Cadmium biosorption by the edible mushroom, Lentinus edodes, was evaluated from two points of view: acid-base properties of the adsorbent and kinetics of the process. The number of acidic groups and the apparent ionization constant were potentiometrically determined. The ionization constant values completely agree with values typically associated with other carboxylated polysaccharides' ionization, verifying their implication in the adsorption. Effects of pH, adsorbent dose and ionic strength were also studied, observing no impacts on the time required for reaching the equilibrium. Furthermore, a strong pH effect as well as a negative ionic strength input is observed in the metal removal. On the other hand, no proportionality between increasing adsorbent dose and metal adsorption was observed. The maximum metal elimination was reached experimentally at pH 4 with no ionic strength.

Keywords: pK, ionic strength, pH, biosorption, cadmium

Introducción

El incremento de la industria de manufactura y metal-mecánica exigen la extracción exhaustiva de metales pesados como materia prima, trayendo como consecuencia que las fuentes acuíferas presenten concentraciones de metales que exceden los criterios de calidad de agua, diseñados para proteger el medio ambiente, animales y humanos (Nriagu, 1996). Numerosos métodos convencionales han sido empleados para la eliminación de metales pesados de aguas de desecho, entre los que se incluye la precipitación química, deposición electroquímica e intercambio iónico, pero han resultado poco viables para la industria debido a su alto costo y complejidad (Reyes et al. 2006).

El problema de la polución por metales tóxicos surge como resultado de actividades humanas, principalmente de la industria, agricultura y de la eliminación de residuos mineros. Estos contaminantes son descargados al medio ambiente alcanzando concentraciones por encima de los valores permisibles por legislaciones internacionales (WHO, 1992), siendo los recursos hídricos, los de mayor riesgo por su alta velocidad de propagación. Los efectos toxicológicos de dichos metales en solución sobre el ecosistema son de importancia económica y de salud pública; ya que

* Autor para correspondencia
E-mail: aen234@nyu.edu; Tel + 011 646 2862082

toma en consideración mecanismos moleculares poco estudiados como desplazamientos de iones, bloqueo de grupos funcionales, modificación de sitios activos de enzimas, entre otros.

Hoy en día, los procesos biotecnológicos han llamado la atención de la comunidad científica por la variedad de métodos detoxificantes de metales pesados (Volesky, 2001). 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 metales pesados mediante mecanismos metabólicos involucrando biomasa viviente 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 con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa técnica y económicamente viable y por ser considerada una tecnología "limpia" en la eliminación de metales tóxicos de aguas residuales o de desecho de actividades productivas (Vieira & Volesky, 2000).

Los microorganismos utilizados como biosorbentes, aislados a partir de ecosistemas contaminados, retienen los metales pesados a intervalos de tiempo relativamente cortos al entrar en contacto con soluciones de dichos metales (Miretzky et al., 2006). Esto minimiza los costos en un proceso de restauración, 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. Es por ello que la búsqueda de este tipo de microorganismos se encuentra en crecimiento constante, junto con el estudio de sistemas biosorbentes como por ejemplo la utilización de consorcios microbianos, o sistemas mixtos formados por microorganismos y macromoléculas (polímeros) adsorbentes, que incrementarían los rendimientos en la captación de mezclas de metales pesados.

Este fenómeno se caracteriza por la retención del metal mediante una interacción fisicoquímica del metal con ligandos pertenecientes a la superficie celular, la cual se produce con grupos funcionales expuestos hacia el exterior celular pertenecientes a partes de moléculas componentes

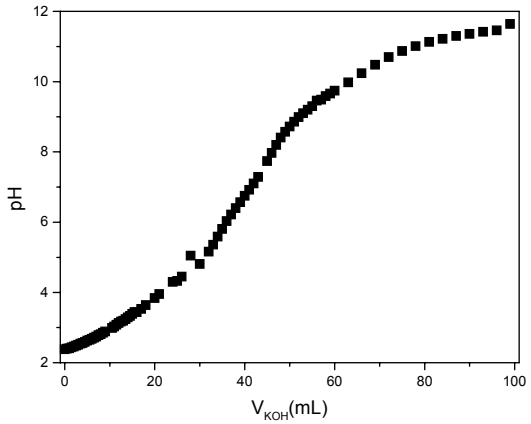


Figura 1. Curva de Titulación de Lentinus edodes en 0.1N KCl a 25°C.

de las paredes celulares, como por ejemplo carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo. Es un mecanismo de cinética rápida que no presenta una alta dependencia con la temperatura y en muchos casos puede estudiarse en detalle mediante la construcción de los modelos de isotermas de Langmüir y Freundlich (Navarro et al., 2004). La biosorción ya ha abordado el problema de la eliminación de cadmio de aguas residuales, obteniendo buenos resultados, usando una variedad de biomasas, entre ellas: algas (Navarro et al., 2004, Blanco et al., 2005), hongos, levaduras, quitosano, entre otros (Navarro et al., 2005). Dentro de los constituyentes de los biosorbentes podemos identificar dos tipos de grupos funcionales: a) débilmente reactivos como lípidos o glucanos en los cuales los grupos hidroxilos son reactivos y b) fuertemente reactivos como ácidos carboxílicos, aminoácidos, proteínas, ligninas, polifenoles, quitina y productos derivados (Guibal et al., 1995, Rojas et al., 2005).

El hongo *Lentinus edodes* ha sido estudiado anteriormente por Mathialagan et al. (2003) y Ramos et al. (2004) como potencial biosorbente de iones cadmio, y a su vez, posee propiedades medicinales, ya que previene problemas cardiacos, controla niveles de colesterol, presenta resistencia contra virus e incrementa el sistema inmune (http: //www.viable-herbal.com/herbdesc3/1shiitak.htm). Este biosorbente es rico en quitina, celulosa, péptidoglucanos y polisacáridos exóticos como lentinano, que le confieren propiedades adsorbentes (Chen et al., 2006). Con el propósito de impulsar su uso para la remoción de cadmio a niveles industriales automatizados, es de suma importancia investigar las propiedades ácido-básicas del adsorbente atribuidas a la presencia de grupos funcionales capaces de retener iones metálicos, para maximizarlos o modificarlos químicamente incre-mentando su potencial adsorbente. Por otro lado, la cinética constituye un sólido soporte en criterios de rentabilidad y aplicabilidad a grandes escalas.

Material y métodos

a) Biomasa

El hongo *Lentinus edodes* fue adquirido en un supermercado en su estado nativo bajo el nombre comercial de shii-take. El hongo fue lavado vigorosamente con agua desionizada, secado en una estufa a 50°C, molido en un mortero, tamizado a dos tamaños de partícula de diámetro d1 < 75um y 75 < d2 < 125um, puesto en viales de vidrio con tapa y almacenado en un desecador hasta su uso.

Para la determinación de la constante de acidez, el adsorbente de tamaño de partícula d2 fue puesto en contacto con una solución de HCl 0.1M en una relación 1:250 peso-volumen bajo agitación orbital durante 1h. Posteriormente, el adsorbente se filtró, lavó con varias porciones de agua desionizada para remover el exceso de ácido, se secó en la estufa a 50°C y se almacenó hasta su respectivo uso.

b) Soluciones

Se preparó una solución stock de 1000 mg/l de iones cadmio (II) a partir de nitrato de cadmio tetrahidratado de grado analítico (J.T. Baker) con agua tipo I purificada por ósmosis inversa mediante el equipo Barnstead/Thermolyne (Dubuque, IA) D2714, el cual proporciona agua con una conductividad de 18 mΩ. El pH de las soluciones fue controlado por un potenciómetro Chem-Cadet 5986-25 Pamer, usando soluciones 1M de ácido nítrico o hidróxido de sodio.

c) Titulaciones potenciométricas

Se agregaron 4 gramos del adsorbente de diámetro de partícula d2, pre-tratado con HCl, a 100 ml de una solución 0.1M de KCl con el fin de mantener una fuerza iónica estable. Se tituló la mezcla con una solución 0.1N de KOH, valorada con biftalato de potasio, entre el intervalo de pH 2 a 12. Se burbujeó nitrógeno durante la titulación con el fin de desplazar el dióxido de carbono y oxígeno disueltos en la solución. La titulación fue realizada por duplicado mantenida a 25°C mediante un baño de agua con termostato.

d) Pruebas cinéticas

Se puso en contacto 1l de solución del metal con el adsorbente bajo agitación magnética constante por 10h, donde se tomaron muestras de 5 ml de solución en diferentes intervalos de tiempo, mediante jeringas acopladas a filtros de membrana de nitrato de celulosa (poro 0.45um), manteniéndose constante la relación masa/volumen. Las

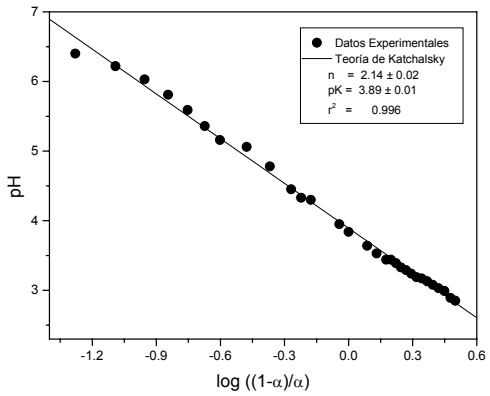


Figura 2. Análisis de Regresión Lineal del modelo de Katchalsky en la adsorción por *Lentinus edodes*.

muestras fueron diluidas y la concentración de cadmio fue analizada mediante un Espectrofotómetro de Absorción Atómica a la llama (Perkin Elmer 3110) a 228.8 nm en el intervalo lineal de 0-2.5 mg/l. Se estudió el efecto del pH, masa de adsorbente y fuerza iónica en la cinética del proceso.

Resultados y discusión

a) Propiedades ácido-básicas

Arica et al. (2004) determinaron que los grupos funcionales que se unen a metales pesados en la pared celular de hongos son carboxilo, fosfato, amida, tioles e hidroxilo. Poseen quitina en sus paredes celulares asociados a proteínas que contienen muchos grupos carboxilo con pKa en el rango de 4 a 5. También poseen grupos fosfatos bajo la forma de gluco-proteínas, las cuales juegan un rol importante en biosorción porque poseen carga negativa a pH mayores de 3.

De la Fig 1, se observa empíricamente un punto de equivalencia alrededor del pH 7, el cual puede atribuirse a distintos grupos funcionales con diferentes propiedades químicas. Incluso se podría argumentar cierto comportamiento ácido entre pH 4-5, denotado por una inflexión en la curva en este rango de pH. Se postula que la riqueza de grupos funcionales en el adsorbente apantalla a los grupos carboxilos que se ionizan a pH 4-5, cuya presencia en el adsorbente ha sido demostrada mediante FTIR (Ramos et al., 2004). Estos resultados corroboran la presencia de grupos carboxilo, fosfato y péptidoglucanos en el adsorbente. Desafortuna-damente, el grupo hidroxilo no es ionizable bajo estas condiciones experimentales, por lo que no se puede determinar su contribución en la adsorción. Con el fin de dar una explicación matemática a este comportamiento, se procedió a calcular la concen-tración de grupos carboxilo y el pK_a aparente del adsorbente.

El número de grupos carboxilos por gramo de adsorbente, $[COOH]_t$ en mmol/g puede ser calculado tomando en cuenta el volumen de base consumido para alcanzar el punto de equivalencia, V_e de la curva de titulación potenciométrica por una masa w de adsorbente, usando la siguiente ecuación:

$$[COOH]_t = V_e\,[KOH] \;/\; w \qquad (1)$$

de acuerdo a los resultados, el adsorbente presenta 1 mmol/g de grupos ácidos. Rey-Castro et al., (2003) muestran resultados comparables a los

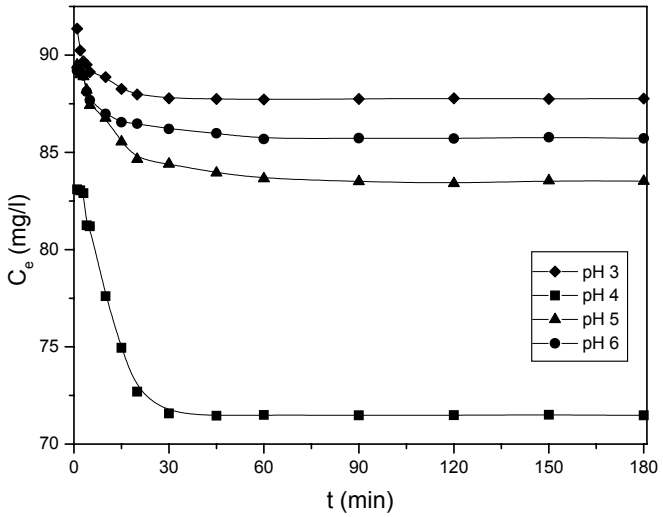


Figura 3. Efecto del pH en la cinética de adsorción de cadmio divalente por *Lentinus edodes*. Condiciones: 25°C, concentración inicial 100 mg/l iones Cadmio (II), 100 mg/l adsorbente.

encontrados de 2 mmol/g para algas, las cuales son casi en su totalidad ácidos polialgínicos.

Katchalsky et al. (1954) demostró que la curva de titulación de un poliácido puede ser descrita por la ecuación 2, basado en dos constantes pK y n:

$$pH = pK - n \log (1 - \alpha) / \alpha \quad (2)$$

donde α representa el grado de disociación definida en la ecuación 3 y n es una constante empírica cuyo valor aceptable es mayor pero cercano a 1.

$$\alpha = \frac{\left[COO^-\right]}{(C_0 V_0)/(V_0 + V_{KOH})} \quad (3)$$

donde V_{KOH} es el volumen de base empleado y C_0 es la concentración inicial de grupos ácidos calculado en forma similar a la ecuación 1, pero referida al volumen de solución, donde ahora V_0 sustituye a la masa w. La variable $[COO^-]$ puede ser calculada mediante balance de cargas de la ecuación:

$$[COO^-] = \frac{[H^+] + (V_{KOH}\ [KOH])}{(V_0 + V_{KOH}) - K_w/[H^+]} . \quad (4)$$

Luego del análisis de regresión lineal pH versus log (1-α)/α, se determinaron los valores de pK y n como se muestra en la Figura 2 con un buen coeficiente de correlación lineal.

Se obtuvo un pK de 3.89, el cual coincide con nuestra hipótesis inicial sobre el apantallamiento de grupos carboxilo ionizables. Este valor está en bastante relación con las propiedades ácidas de polisacáridos carboxilados, como los ácidos manurónico y gulurónico, presentes en algas cuyos valores de pK están alrededor de 3.4 y 3.7 respectivamente (Haug, 1961).

b) Cinética del proceso

Las Figuras 3, 4 y 5 resumen los resultados del efecto de pH, fuerza iónica y masa de adsorbente

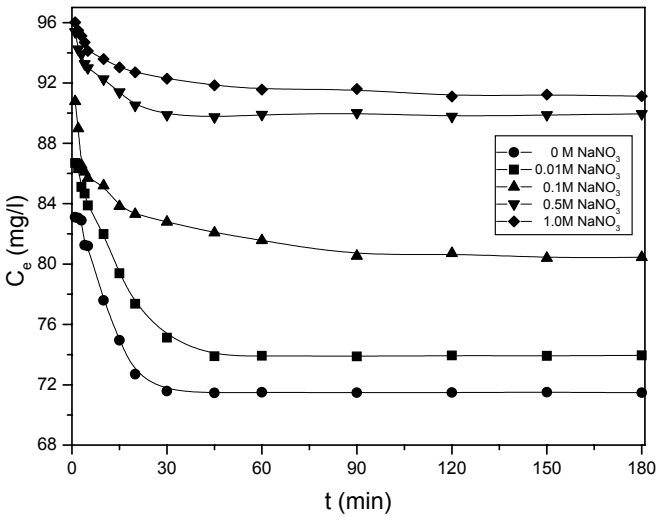


Figura 4. Efecto de la Fuerza Iónica en la cinética de adsorción de cadmio divalente por *Lentinus edodes*. Condiciones: 25°C, concentración inicial 100 mg/l iones Cadmio (II), 100 mg/l adsorbente, pH 4.0.

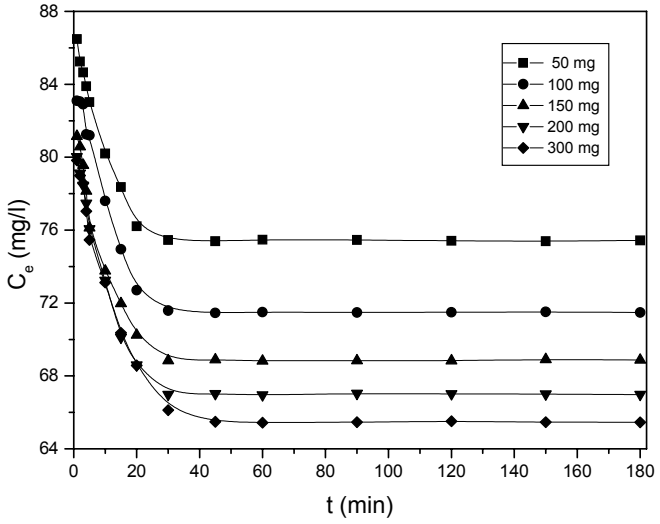


Figura 5. Efecto de la Masa de Adsorbente en la cinética de adsorción de cadmio divalente por *Lentinus edodes*. Condiciones: 25°C, concentración inicial 100 mg/l iones Cadmio (II), pH 4.0.

en la capacidad y en la velocidad de adsorción. El tiempo requerido para la remoción de iones cadmio no es afectada por ninguno de dichos efectos, alcanzándose el equilibrio a 30 – 40 minutos de iniciado el proceso bajo todas las condiciones trabajadas. Por otro lado, se denota un fuerte efecto del pH en la capacidad de adsorción bajo estas condiciones, debido a su efecto en la superficie del adsorbente y en la química acuosa del ion metálico (Navarro et al., 2005). A pH 4 se obtuvo la máxima capacidad de adsorción, estando en completo acuerdo con las propiedades ácido-básicas del adsorbente, el cual reporta un pK aparente de 3.89. A valores por encima de 3.9, los grupos funcionales ácidos del adsorbente se encuentran desprotonados en su mayoría y son capaces de retener cationes metálicos en su superficie. Por otro lado, a pH 6 se observa que la eliminación del metal disminuye, esto es debido a la generación de complejos voluminosos hidroxilados y acuosos a pH mayores de 5.5, los cuales no sólo son menos accesibles a los centros activos del adsorbente, sino también reducen la carga positiva del ion, reduciendo su afinidad por el adsorbente.

En la Figura 4 se observa un efecto negativo de la fuerza iónica en la eliminación de iones cadmio, alcanzándose una saturación del efecto a concentraciones 0.5 M del electrolito, no existiendo diferencias sustanciales con 1 M de $NaNO_3$. La existencia de iones espectadores en la solución, portadores de carga positiva, generalmente apantallan cargas netas estabilizando la electrostática de la solución. En ese afán, iones nitrato y sodio, que se encuentran en concentraciones muy superiores al metal y adsorbente, enmascaran a los iones cadmio y carboxilato, impidiendo su contacto y reduciendo la adsorción superficial.

Con respecto al efecto de la masa de adsorbente usada en el proceso, cabe resaltar que la eliminación del metal aumenta en forma paralela con la masa de adsorbente hasta cierto valor, luego del cual la remoción del contaminante no varía. Esto podría explicarse debido al equilibrio adsorbente-adsorbato, el cual se establece independientemente al número de centros activos de adsorción disponibles.

Conclusiones

De los resultados presentados se infiere que el hongo comestible *Lentinus edodes* posee buenas propiedades como adsorbente de iones cadmio en solución acuosa. Su constante de ionización aparente de 3.9 encaja perfectamente con la química acuosa del ion cadmio, coexistiendo iones cadmio estéricamente habilitados y centros activos desprotonados, aptos para la adsorción del contaminante, en la misma solución bajo las mismas condiciones.

El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio fue de 35 minutos después de iniciado el proceso y no es afectado por el pH, fuerza iónica ni masa de adsorbente empleados. Por otro lado el pH muestra un efecto dominante en la capacidad de remoción de iones cadmio debido a alteraciones en la superficie del adsorbente y en la química acuosa del ion metálico. La fuerza iónica afecta negativamente la adsorción mediante el apantallamiento de cargas, evitando su contacto, debido a su alta concentración comparada con la del metal y los centros activos. La masa de adsorbente no incrementa en forma proporcional con la eliminación del ion metálico debido a la independencia del equilibrio al número de centros activos disponibles para la adsorción.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Fondo Concursable para Apoyo a la Investigación en la UPCH. Los autores agradecemos encarecidamente las facilidades brindadas por el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de la Universidad Peruana Cayetano Heredia y a David Blanco, Bertha Llanos, Holger Maldonado y Robert Breidenbach por sus críticos comentarios.

Bibliografía

Arica MY., Bayramoglu G., Yilmaz M., Bektas S. y Genc Ö. 2004. Biosorption of Hg+2, Cd+2 and Zn+2 by Ca-alginate and immobilized wood-rooting fungus Funalia trogii. Journal of Hazardous Materials, 109: 191-199.

Ariff A., Mel M., Hasan M. y Karim M. 1999. The kinetics and mechanism of lead (II) biosorption by powderized Rhizopus oligosporus. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 15: 291-298.

Blanco D., Llanos B., Cuizano N., Maldonado H. y Navarro AE. 2005. Optimización de la Adsorción de Cadmio divalente en Lessonia trabeculata mediante reticulación con CaCl2. Revista de la Sociedad Química del Perú, 71: 237-245.

Chen G., Zeng G., Tu X., Niu C., Huang G.,y Jiang W. 2006. Application of a by-product of Lentinus edodes to the bioremediation of chromate contaminated water. Journal of Hazardous Materials, 135: 249-255.

Flores J., Navarro AE., Ramos K., Chang L., Ale N.L.M. y Maldonado H. 2005. Adsorción de Cu (II) por quitosano en polvo y perlas de gel. Revista de la Sociedad Química del Perú, 71: 17-25.

Guibal E., Roulph C. y Le Cloirec P. 1995. Infrared Spectroscopic Study of Uranyl Biosorption by fungal biomass and materials of biological origin. Environmental Science and Technology, 29: 2496-2503.

Haug A. 1961. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. Acta Chemica Scandinavica, 15, 8, 950.

Ho YS., Ng J. y McKay G. 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Review of Separations and Purification Methods, 29: 189-232.

Katchalsky A., Shavit N. y Eisenberg H. 1954. Dissociation of weak polymeric acids and bases. Journal of Polymer Science B, 13: 69-84.

Li Y., Di Z., Ding J., Wu D., Luan Z. y Zhu Y. 2005. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb2+ on carbon nanotubes. Water Research, 39: 605-609.

Loukidou M., Karapantsios T., Zouboulis A. y Matis K. 2005. Cadmium (II) Biosorption by Aeromonas caviae: Kinetic Modeling. Separation Science Technology, 40: 1293-1311.

Mathialagan T., Viraraghavan T. y Cullimore D. 2003. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by edible mushrooms. Water Quality Research Journal of Canada, 38: 499-514.

Miretzky P., Saralegui A. y Cirelli A. 2006. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. Chemosphere, 62: 247-254.

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

Navarro AE., Ramos K., Campos K., Llanos B. y Maldonado H. 2005. Contribución del pH en la remoción de iones tóxicos de soluciones acuosas. Revista de Química, PUCP. XIX: 53-59.

Nriagu J. 1996. A History of Global Metal Pollution. Science, 272: 222-225.

Ramos K. Navarro AE., Chang L. y Maldonado H. 2004, Evaluación de nuevos biosorbentes para la remoción de cadmio (II): Estructura vs. Capacidad de Adsorción. Revista de la Sociedad Química del Perú, 70: 137-146.

Rey-Castro C., Lodeiro P., Herrero R. y Sastre de Vicente M. 2003. Acid-base properties of brown seaweed biomass considered as a Donnan Gel. A model reflecting electrostatic effects and chemical heterogeneity. Environmental Science and Technology, 37: 5159-67.

Reyes E., Cerino F. y Suárez M. 2006, Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. Ingenierías, IX: 59-64.

Rojas G., Silva J., Flores J., Rodriguez A., L.M. y Maldonado H. 2005. Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. Separation and Purification Technology, 44: 31-36.

WHO. 1992, Cadmium, Environmental Aspects. WHO, Finlandia.

Volesky B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy, 59: 203-216.

Vieira R. y Volesky B. 2000. Biosorption: a solution to pollution? International Microbiology, 3: 17-24.