

Valorización de desechos de algas marinas patagónicas para el tratamiento sustentable de efluentes

Ardanza, M. del Pilar^{a,b,c}; Torres Meza, Lucía^a; Miretti, Nina M^a; Piol, M. Natalia^{a,c}; Boeykens, Susana P.^a

^a Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Instituto de Química Aplicada a la Ingeniería (IQAI), LaQuíSiHe

^b Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Santa Cruz

^c Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Instituto de Química Aplicada a la Ingeniería (IQAI), GIQuim
laquisihe@fi.uba.ar

Resumen

Algunos residuos pueden convertirse en materiales adsorbentes para eliminar contaminantes, como la *Ulva lactuca*, una especie de alga patagónica considerada plaga en la Provincia de Santa Cruz. Se estableció una colaboración entre las Facultades de Ingeniería UBA-FI y UTN-FRSC, buscando soluciones innovadoras y sostenibles en la gestión de recursos entonces se planteó a esta especie como un adsorbente de metales no convencional. Se caracterizó la *Ulva lactuca* con la técnica SEM-EDS (Microscopio Electrónico de Barrido con Espectrómetro Dispersivo en Energía), FTIR (Infrarrojo por Transformada de Fourier) y por TXRF (Fluorescencia de Rayos X de Reflexión Total). En los espectros FT-IR, las bandas que se presentan reflejan posibles sitios activos intervinientes en el proceso de adsorción y según el ensayo por TXRF el material inicialmente no liberaría impurezas, por lo tanto, podría ser empleado como adsorbente de bajo costo. Luego, se realizaron los ensayos para la obtención de las curvas de dosaje para la adsorción de cobre, níquel y zinc. Por otro lado, se estudió la adsorción en presencia simultánea de los metales que reveló, en el mapeo multielemental por EDS, una preferencia por cobre sobre zinc y níquel. La investigación que se desarrolló abre nuevos interrogantes y los resultados incentivan a continuar con el estudio de la *U. lactuca* como relleno de reactores para tratamiento de efluentes que contienen metales.

Palabras clave: tratamiento sustentable, efluentes, adsorción, *Ulva lactuca*.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la biosorción se considera uno de los métodos más prometedores para la eliminación de iones metálicos en efluentes acuosos, debido a sus características de bajo costo y amigables con el medio ambiente [1]. Diferentes autores proponen el empleo de sustratos biológicos, por ejemplo: fibra de coco, hojas de té de desecho, algas marinas como adsorbentes para proporcionar un tratamiento eficaz y sostenible de efluentes industriales.

Para este trabajo se seleccionaron algas marinas (*Ulva lactuca*) extraídas de Punta Loyola, Provincia de Santa Cruz Argentina. El uso de algas para adsorber metales es un tratamiento eficaz y respetuoso con el medio ambiente y ha atraído una amplia atención de la investigación [2]. La *Ulva lactuca* es conocida comúnmente como lechuga de mar o luche verde, crece en la zona intermareal de la mayoría de los océanos del mundo y es una de las especies más desarrollada en las costas de la Provincia de Santa Cruz [3]. Las pruebas de reconocimiento de las características estructurales, químicas, superficiales, morfológicas y ensayos en batch para el estudio del proceso adsorptivo son un punto clave a tener en cuenta

pensando en el empleo de los materiales adsorbentes, no convencionales, como relleno de reactores para tratamiento de efluentes que contienen metales [4].

OBJETIVOS

Estudiar el uso y la valorización de *U. lactuca* como posible material de relleno en reactores para el tratamiento no convencional de efluentes que contienen metales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron algas marinas (*Ulva lactuca*) en Punta Loyola, Provincia de Santa Cruz Argentina. Se lavaron con agua destilada hasta que la solución resultante no tuviera color. Posteriormente, se secaron en estufa a 60°C durante 24 horas. Se molió y tamizó con malla número 16 y 35 (tamaño de partícula entre 1.3 – 0.5 mm).

Se realizó un ensayo de liberación de impurezas medido por TXRF (fluorescencia de rayos X de reflexión total) para conocer si los principales iones liberados por el material podrían influir en el proceso adsorptivo.

Para caracterizar el material se realizó un análisis

topográfico superficial del material con un SEM Zeiss EVO MA 10. El equipo cuenta con un detector de electrones secundarios (SE1) y un espectrómetro dispersivo en energía (EDS). La preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera, primero se secaron a 60 ° C en estufa. Se utilizó el Metalizador Sputtering Q150RES (Quorum Technologies Ltd) para recubrir las muestras con oro de manera uniforme en alto vacío. Se procesaron las microfotografías con los programas ImageJ y SmartSEM®.

Se realizaron ensayos para estudiar el proceso adsorptivo en los siguientes sistemas monocomponentes: *Ulva lactuca*-Cu (II), *Ulva lactuca*-Ni (II), *Ulva lactuca*-Zn (II). Para ello, se puso en contacto cantidades crecientes de adsorbente (0.1 g, 0.4 g, 0.7 g, 1.0 g y 1.3 g) con 50 mL de solución sintética de cada metal en recipientes de 100 mL, agitando a 200 rpm con agitador orbital (Marca Viking®), durante 3 horas para que el sistema alcanzara el equilibrio. El contenido de metales se determinó mediante espectrometría de absorción atómica (XPLORAA GBC) llama aire-acetileno.

Para la experiencia de saturación se utilizaron los mismos sistemas, en discontinuo a temperatura de ambiente controlada (25 ° C) y se puso en contacto el adsorbente con 50 mL de solución sintética de cada metal en recipientes de 100 mL, agitando a 200 rpm con agitador orbital (Marca Viking®), durante 3 horas para el sistema alcance el equilibrio. Luego a cada sistema se le realizó un microanálisis superficial (SEM-EDS) para estudiar la distribución de los iones metálicos. Para identificar los grupos funcionales presentes y los posibles sitios activos involucrados en el proceso de adsorción, se analizaron los sistemas antes y después de los ensayos de saturación mediante FT-IR. (Infrarrojo por Transformada de Fourier) Nicolet 8700.

Finalmente se realizó un experimento ternario (*Ulva lactuca*-Cu(II)-Ni(II)-Zn(II)) de saturación que fue llevado a cabo bajo las mismas condiciones que los anteriores. Para el sistema ternario se utilizó una solución multielemental equimolar de Cu(II)-Ni(II)-Zn(II). A este sistema se le realizó un microanálisis superficial y un mapeo de distribución de rayos X para revelar la distribución de los tres iones presentes en la superficie del material adsorbente y estudiar las posibles interferencias entre los iones metálicos.

RESULTADOS

En la superficie del material se encontró un 44.26 % de cavidades irregulares (área) y otra zona formada

por montículos que presentan diferentes diámetros y áreas (Fig. 1). El análisis topográfico superficial reveló la heterogeneidad de la superficie.

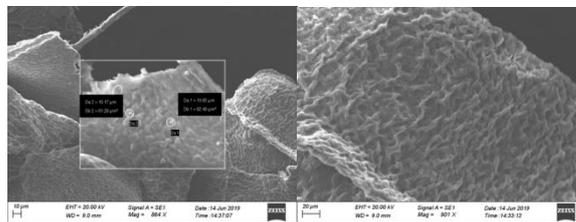


Fig. 1 Heterogeneidad de la superficie de la *Ulva lactuca*. Imagen izquierda Mag: 864 X y derecha Mag: 901 X.

Los resultados obtenidos por TXRF para ensayos de liberación de impurezas muestras que los principales iones liberados por la *Ulva lactuca* son: azufre 2.642 mg g⁻¹ de adsorbente, magnesio 1.485 mg g⁻¹ de adsorbente, calcio 1.063 mg g⁻¹ de adsorbente, aluminio 0.391 mg g⁻¹ de adsorbente, hierro 0.307 mg g⁻¹ de adsorbente, potasio 0.307 mg g⁻¹ de adsorbente. Para los adsorbatos estudiados se obtuvieron los siguientes resultados: cobre 0.0042 mg g⁻¹, níquel 0.0012 mg g⁻¹ y zinc 0.011 mg g⁻¹.

Los ensayos de adsorción para los sistemas monocomponentes mostraron un porcentaje de remoción para el Zn (II) 97,0 % y para el Ni (II) 90,6 %. Finalmente se cree que la *U. lacuca* tiene una menor capacidad de remoción para el Cu (II), 52,3% (Fig. 2).

Las especies de macroalgas verdes (Chlorophyta) del género *Ulva* contiene ulvan que es un polisacárido de la pared celular compuesto principalmente por ramnosa sulfatada, ácidos urónicos y xilosa. También presenta otros tres polisacáridos en su pared celular, la celulosa, xiloglucano y glucuronano [5].

Con la técnica FT-IR se identificaron los posibles grupos funcionales responsables del proceso adsorptivo debido a los cambios de intensidad antes y después de la adsorción, se cree que esto se debe al cambio del entorno del grupo funcional por la interacción con los iones metálicos. Los picos entre 850-550 cm⁻¹ y 690-515 cm⁻¹ se les puede atribuir a la presencia de halogenuros de alquilo (C-Cl, C-Br). El pico alrededor de 1050 cm⁻¹ se atribuye al alargamiento del enlace CO de carboxilos y alcoholes. El pico encontrado alrededor de 1440 cm⁻¹ se atribuye a un solapamiento de los picos correspondientes al alargamiento de los grupos N-H (de aminas) y O-H (de alcoholes). Los picos entre 2300-2200 cm⁻¹ se les puede atribuir a los grupos C≡N (nitilos). La presencia de grupos amida se refleja en los picos encontrados entre 1670-1600 cm⁻¹ (C=O de amidas).

Los grupos sulfonatos presentes en el material dan lugar a dos picos entre 1300 cm^{-1} y 1240 cm^{-1} la presencia de azufre aparece en el espectro del mapeo SEM-EDS (Fig. 3 y 4). La señal entre 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} se puede atribuir a los grupos O-H (de alcoholes y fenoles).

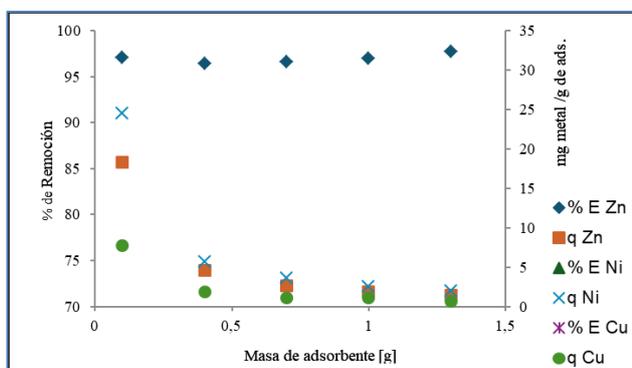


Fig. 2 Curva de dosaje para los tres sistemas monocomponentes.

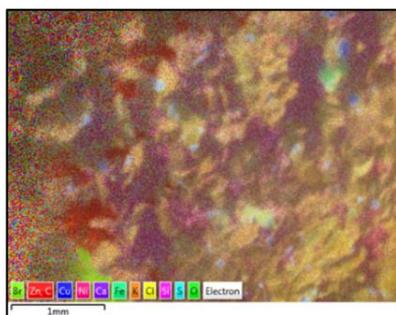


Fig. 3 Imagen del sistema *Ulva lactuca*-Cu-Ni-Zn. El color azul representa al Cu, el rojo representa al Zn y el fucsia al Ni en la superficie.

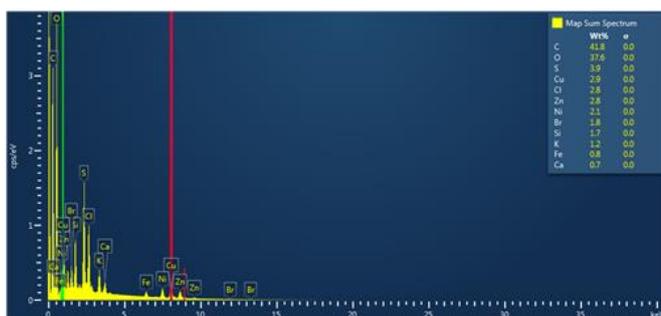


Fig. 4 Espectro unificado del sistema *Ulva lactuca*-Cu-Ni-Zn. Se encontró: 2.9 % de cobre, 2.8 % de zinc y 2.1 % de níquel.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante TXRF para los ensayos de liberación de impurezas indican que los iones liberados solo están presentes a nivel de trazas, por lo que no afectan la viabilidad para emplear estos materiales como adsorbentes no convencionales en reactores para el tratamiento de efluentes que contienen metales. La diversidad de bandas que

presentan los espectro FT-IR reflejarían un gran número de posibles sitios activos que podrían participar en el proceso de adsorción. Para los sistemas estudiados se cree que los posibles compuestos responsables de la adsorción son sulfonatos, carbonilos, oxidrilos, aminas y amidas. En los espectros FT-IR se observa la presencia de halogenuros de alquilo (C-Cl, C-Br), y en el mapeo SEM-EDS se detectan cloro y bromo (Fig. 3 y 4). Los grupos sulfonatos presentes en el material dan lugar a dos picos en el espectro FT-IR y la presencia de azufre aparece en el espectro del mapeo SEM-EDS (Fig. 3 y 4). El porcentaje de remoción en los sistemas monocomponentes es del 97 % para Zn (II), 90 % para Ni (II) y 65 % para Cu (II). La diferencia de adsorción entre el Ni (II) y Zn (II) con respecto al Cu (II) en los sistemas monocomponentes se ve alterada en el sistema ternario, donde los mapeos por SEM-EDS dan cuenta de una distribución heterogénea de los tres iones presentes y una preferencia en la adsorción $\text{Cu (II)} > \text{Zn (II)} > \text{Ni (II)}$ (Fig. 3 y 4). En los sistemas monocomponentes la preferencia en la adsorción es de $\text{Zn (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Cu (II)}$ (Fig. 2). Se continuará con el estudio de *U. lactuca* en sistemas ternarios, ya que se observa una adsorción selectiva diferente a la de los sistemas monocomponentes.

Dado los resultados de remoción, se continuará con los estudios, considerando que *U. lactuca* podría utilizarse como material de relleno en reactores para el tratamiento no convencional de efluentes que contienen metales.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Santa Cruz (UTN-FRSC) y Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería (UBA-FI) (proyecto UBACyT: 20020190100323BA) por el financiamiento.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Saralegui, A.; Piol, M.N.; Willson, V.; Caracciolo, N.; Ramos, S.; Boeykens, S. "Bioadsorption: an eco-friendly alternative for industrial effluents treatment" Capítulo pág 40-55, en: "Bioremediation for Sustainable Environmental Cleanup". Ed. Anju Malik, Mohd Kashif Kidwai, Vinod Kumar Garg. Publishers - Science Publishers (CRC Press/Taylor & Francis; Francis Group). eBook ISBN9781003277941. 2024.
- [2] Plaza Cazón J, Trabajo de Tesis Doctoral, "Remoción de metales pesados empleando algas marinas". UNLP. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Química, 2012.
- [3] Boraso A. L., El género *Ulva* (Algae, Chlorophyta) en Argentina I. "Ulva en Puerto Deseado Provincia de Santa Cruz", *Darwiniana*, 21: 162-171, 1997.

[4] Boeykens, S.P., Saralegui, A. B. Caracciolo, N, Piol, M. N. Agroindustrial waste for Lead and Chromium biosorption, *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems*, 6 (2) 341-350. ISSN 1848-9257. 2018.

[5] Fourest, E., Volesky, B., “Alginate Properties and Heavy Metal Biosorption by Marine Algae. Applied Biochemistry and Biotechnology”, *Enzyme Engineering and Biotechnology*, 67, 215-226, 1997.