

EMPLEO DE ALGAS MARINAS PARA LA BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS DE AGUAS CONTAMINADAS

M.C. Basso, E.G. Cerrella y A.L. Cukierman

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía - PINMATE - Departamento de Industrias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Intendente Guiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina. Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: Se examinó la capacidad de diferentes especies de macroalgas marinas (*Corallina officinalis* L., *Porphira columbina*, y *Codium fragile*) de la costa atlántica del sur argentino de remover metales pesados de aguas contaminadas, a partir de ensayos de biosorción utilizando principalmente soluciones diluidas de ión cadmio, como modelo. Se investigó el efecto de las dosis de muestra empleadas sobre la biosorción de cadmio, en condiciones pre-establecidas de equilibrio. Las *Corallina* y *Porphira* presentaron una alta efectividad (> 90%), superior a la determinada para *Codium* y para un carbón activado comercial empleado con fines comparativos, para dosajes mayores a 0.3 g/100 mL. Se determinaron y representaron satisfactoriamente las isotermas de sorción de cadmio para las tres especies de algas mediante el modelo de Langmuir. Los valores estimados para la máxima capacidad de sorción indicaron que las *Porphira* presentan el mayor potencial para la biosorción de cadmio de aguas contaminadas, seguidas en secuencia decreciente por las *Corallina* y *Codium*. Además, a partir de ensayos de biosorción de níquel, se encontró que todas las algas son relativamente menos efectivas para capturar esta especie metálica y que las *Corallina* presentan la mejor performance.

Palabras clave: algas marinas; tratamiento de aguas contaminadas; metales pesados; biosorción

INTRODUCCION

El aumento en la contaminación del medio ambiente como resultado de la creciente utilización de metales pesados, tales como cadmio, mercurio, plomo, cromo, níquel, en procesos industriales es motivo de gran preocupación, debido a que estos metales son transportados en los efluentes a los ambientes acuáticos, acumulándose en los ecosistemas (Basso et al., 2002).

Los riesgos ocasionados por la contaminación del agua con metales pesados han conducido al establecimiento de regulaciones internacionales progresivamente más estrictas y han forzado la búsqueda de soluciones eficientes y económicas para reducirlos.

Los métodos convencionales para la remoción de metales pesados presentes en bajas concentraciones en aguas contaminadas incluyen, principalmente, intercambio iónico, adsorción, separación a través de membranas. En los últimos años, la tecnología de biosorción, basada en la habilidad de ciertas biomasas de capturar especies metálicas de soluciones acuosas, ha recibido especial atención por su potencialidad para el tratamiento de aguas residuales (Volesky, 1990). Varios estudios han demostrado que la biomasa de diferentes especies de bacterias, hongos y algas son capaces de concentrar en sus estructuras iones metálicos que se encuentran en ambientes acuáticos (Holan y Volesky, 1994; Leusch et al., 1995; Zouboulis et al., 1999; Suh y Kim, 2000; Özer et al., 2000).

A nivel internacional, se ha estudiado con particular interés el comportamiento de varias algas marinas como biosorbentes de metales tóxicos, por su carácter renovable y bajo costo, con el objeto de utilizarlas de manera más económica que los adsorbentes convencionales para el tratamiento de efluentes en gran escala (Klimmek et al., 2001). Sin embargo, se han encontrado diferencias considerables dependiendo de la especie de alga empleada. En este contexto, la potencialidad de utilizar las abundantes y variadas algas marinas que se encuentran en la costa atlántica del sur argentino para el tratamiento de aguas contaminadas constituye una alternativa atractiva, considerando especialmente su fácil disponibilidad a muy bajo costo.

En el presente trabajo, se examina la capacidad de diferentes especies de macroalgas marinas de las costas argentinas de capturar, individualmente, iones cadmio y níquel de soluciones diluidas empleadas como modelo de aguas contaminadas con bajas concentraciones de estos metales pesados. El comportamiento de las algas en la biosorción de las especies metálicas se compara con el de una muestra de carbón activado comercial utilizada como referencia. Se determinan y analizan las isotermas de equilibrio para la sorción de los iones cadmio mediante la aplicación de modelos de adsorción.

PARTE EXPERIMENTAL

Las especies de macroalgas marinas empleadas en este trabajo, conjuntamente con la división y la familia a la que pertenecen se detallan en la Tabla 1.

División	Familia	Especie
Rodophyta o algas rojas	Coralináceas	Corallina officinalis L.
	Bangiáceas	Porphira columbina
Clorophyta o algas verdes	Codiáceas	Codium fragile

Tabla 1. Macroalgas marinas empleadas en los ensayos de biosorción de metales pesados

Las tres especies de algas detalladas en la Tabla 1 se encuentran comúnmente diseminadas en toda la costa atlántica del sur argentino. *Corallina officinalis* L. y *Codium fragile* se recolectaron frescas en la orilla del mar, en las playas de Miramar, provincia de Buenos Aires, Argentina, y se secaron al sol. *Porphira columbina*, vulgarmente denominada Nori, se adquirió seca en un comercio; ésta se utiliza con fines alimenticios.

Previamente a su empleo, las algas se lavaron varias veces con agua destilada. Además, las algas *Corallina* se trataron con solución de HCl 1.4 M por 3 horas y se lavaron, luego, con agua destilada. El propósito de este tratamiento fue remover los depósitos de carbonato de calcio presentes en su estructura, a fin de evitar el aumento del pH de la solución durante los ensayos de biosorción y/ o la precipitación del hidróxido metálico. Posteriormente, todas las muestras se secaron en estufa a 30 °C, se molieron y tamizaron. Se reservaron las fracciones de diámetro de partícula comprendidas en el rango de 100 a 250 µm para llevar a cabo las experiencias de biosorción.

Con fines comparativos, se realizaron también ensayos de adsorción de cadmio y níquel empleando carbón activado. Se seleccionó un carbón activado comercial (CC) con buena capacidad de adsorción de metales, producido por activación química de madera con ácido fosfórico. El área específica BET y el volumen total de poros de la muestra de carbón empleada son de 1043 m²/g y 0.9 cm³/g, respectivamente.

En primer término, se examinó la influencia de la dosis de muestra sobre la capacidad de sorción de iones Cd(II) de las muestras de algas y del carbón comercial, utilizando soluciones de nitrato de cadmio de 20 ppm. Estas se contactaron con diferentes masas de cada una de las muestras y se agitaron a temperatura constante por un período prolongado (7 h), para el cual se constató previamente condiciones de equilibrio. Las experiencias se realizaron a 28 °C y pH 5.8. La concentración de iones Cd(II) en solución se determinó utilizando un electrodo de ión selectivo Cole - Parmer 27502-07.

Se determinaron, luego, las isotermas de sorción de iones Cd(II) para las diferentes especies de algas. Para ello, se empleó una dosis fija de muestra (0.3 g/100 mL) y soluciones de Cd(II) de concentración inicial variable entre 5 y 100 ppm, manteniendo constantes las demás condiciones experimentales. Una vez alcanzado el equilibrio, las muestras se filtraron y se analizó la concentración de iones Cd(II) remanentes en solución, como se detalló precedentemente.

Además, se llevaron a cabo algunos ensayos de sorción de níquel para las diferentes especies de algas y el carbón comercial, empleando soluciones de nitrato de níquel de 10.5 ppm. Estos se realizaron en las mismas condiciones experimentales (temperatura, dosis de muestra, pH, tiempo de contacto) que las empleadas en los ensayos de biosorción de cadmio. Las concentraciones de níquel en solución se determinaron mediante espectrofotometría UV-visible siguiendo una técnica standard (Basso et al., 2002).

Todas las experiencias se llevaron a cabo por duplicado, como mínimo. Asimismo, en todas ellas se emplearon blancos libres de metal y sorbente como control.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 ilustra comparativamente el efecto de las dosis de muestra sobre la biosorción de cadmio, en condiciones de equilibrio, para las algas y el carbón activado comercial, a partir de soluciones de concentración inicial de 20 ppm. Las curvas de la figura muestran el porcentaje de iones Cd(II) sorbidos en el equilibrio en función de la dosis de muestra empleada.

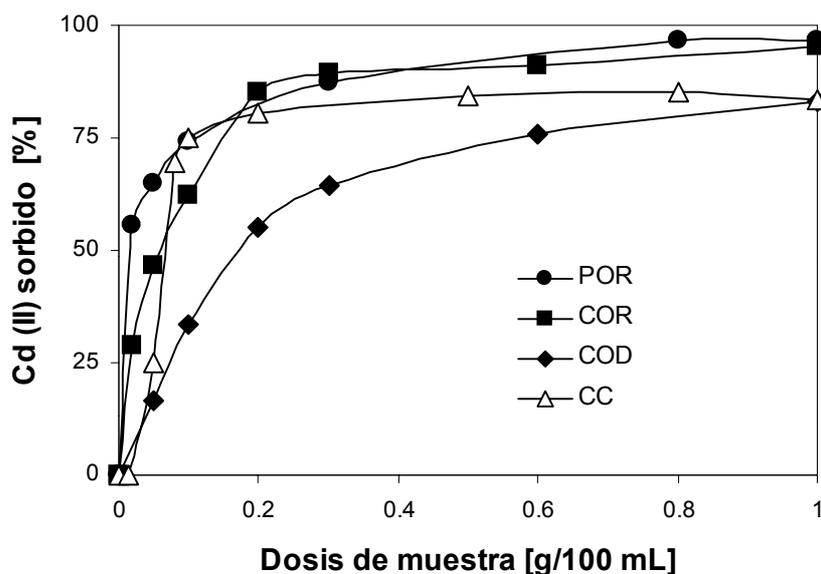


Figura 1. Efecto del dosaje sobre la biosorción de cadmio en equilibrio para las algas *Corallina officinalis* L. (COR), *Porphira columbina* (POR) y *Codium fragile* (COD), y el carbón activado comercial (CC). Condiciones experimentales: concentración inicial de Cd(II) = 20 ppm; pH = 5.8; T = 28 °C; t = 7 h

Como puede observarse en la Figura 1, las tres especies de algas presentan una apreciable biosorción de iones cadmio, la cual aumenta progresivamente al incrementar las dosis de muestra hasta alcanzar valores máximos para el mayor dosaje empleado (1g/100 mL). Esto se debe a que, para una concentración inicial constante de la especie metálica, la cantidad de sitios activos involucrados en la captura de iones cadmio es mayor al incrementar la dosis de muestra, favoreciendo, en consecuencia, la biosorción. Las algas *Corallina* y *Porphira* presentan una alta eficiencia en la remoción de cadmio, alcanzando porcentajes de sorción mayores al 90% para dosajes superiores a 0.3 g/100 mL. En cambio, el carbón activado comercial (CC) no supera el 83%, aún para la máxima dosis de carbón. *Codium* exhibe una menor efectividad que las otras algas en todo el rango de dosaje, aunque alcanza un porcentaje de sorción similar al carbón activado para la máxima dosis empleada.

En la Figura 2 se presentan las isotermas de sorción de iones Cd(II) determinadas para las tres especies de algas. Estas representan la cantidad de cadmio sorbido en el equilibrio por unidad de masa de muestra, q_e , en función de la concentración de ion metálico en condiciones de equilibrio, C_e .

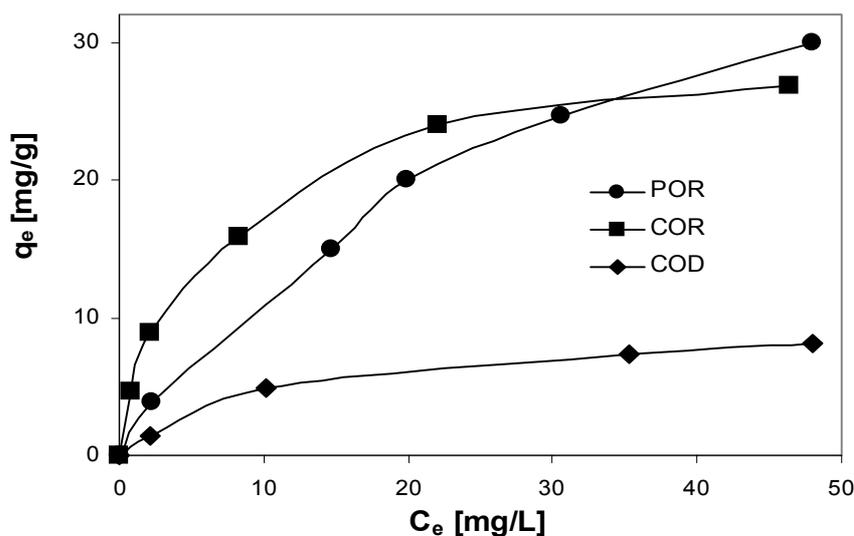


Figura 2. Isotermas de sorción de iones Cd(II) para las algas *Corallina officinalis* L. (COR), *Porphira columbina* (POR) y *Codium fragile* (COD). Condiciones experimentales: concentración inicial de Cd(II) = 5 a 100 ppm; dosis de muestra = 0.3 g/100 mL; pH = 5.8; T = 28 °C; t = 7 h.

A fin de describir las isotermas de la Figura 2, se aplicó el modelo de Langmuir; el mismo está representado por la siguiente ecuación:

$$C_e/q_e = 1/(X_m K) + (C_e/X_m) \quad (1)$$

X_m y K en la ecuación (1) son los parámetros característicos del modelo de Langmuir relacionados con la máxima capacidad de adsorción y la intensidad de la adsorción, respectivamente.

Como puede apreciarse en la Figura 3, el modelo de Langmuir permite representar satisfactoriamente las isotermas de sorción de iones Cd(II) obtenidas para las tres especies de algas, en el rango de concentraciones usadas, con altos coeficientes de correlación. En la Tabla 2, se detallan los parámetros característicos del modelo estimados en cada caso.

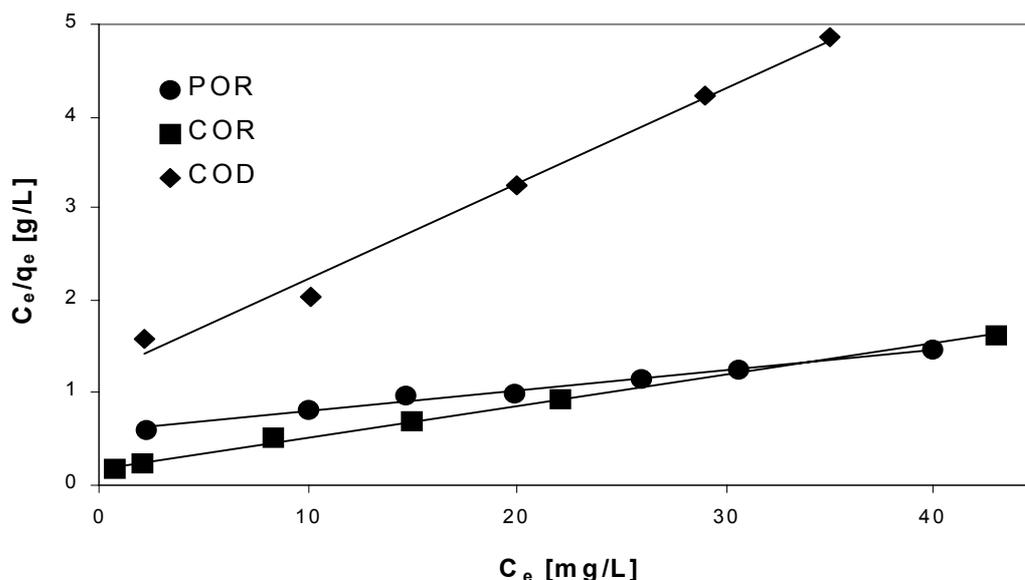


Figura 3. Diagramas de Langmuir para la sorción de iones cadmio para las algas *Corallina officinalis* L. (COR), *Porphira columbina* (POR) y *Codium fragile* (COD). Comparación entre los resultados experimentales (puntos) y las predicciones del modelo de Langmuir (líneas).

Especie	X_m (mg/g)	K (L/mg)
<i>Porphira columbina</i>	45.5	0.04
<i>Corallina officinalis</i> L.	29.7	0.19
<i>Codium fragile</i>	9.3	0.01

Tabla 2. Parámetros característicos del modelo de Langmuir estimados para la sorción de cadmio empleando las distintas especies de algas.

Cabe señalar que también se aplicó el modelo de Freundlich a fin de representar las isotermas de sorción de cadmio determinadas para las distintas especies de algas. Sin embargo, este modelo sólo permitió describir en forma adecuada la isoterma determinada para las algas *Porphira*.

Los valores de X_m (Tabla 2) indican diferencias significativas en la máxima capacidad de sorción de cadmio entre las distintas algas. Esta es considerablemente mayor para ambas especies pertenecientes a la división de las Rodophyta o algas rojas, respecto a las *Codium* que pertenecen a las Chlorophyta o algas verdes. Entre las algas rojas, las *Porphira* muestran la mayor capacidad de biosorber cadmio.

El comportamiento diferente de las tres especies de algas en la biosorción de cadmio estaría asociado a diferencias en las características de su superficie, la que ejerce un rol fundamental en la interacción con los iones metálicos (Özer et al., 2000). Se ha señalado que los polisacáridos que constituyen la estructura básica de las paredes celulares proveen diferentes grupos funcionales que favorecen la captura de los iones metálicos. En particular, los grupos carboxílicos y sulfatos suministrados en

forma abundante por los ácidos urónicos y polisacáridos sulfatados (galactanos) presentes en las algas, se consideran los principales responsables de la biosorción de metales (Holan y Volesky, 1994). Las características morfológicas de las diferentes algas también podrían afectar su comportamiento en la biosorción. Al respecto, las *Codium* presentan estructuras relativamente más simples que las que caracterizan a las especies de algas rojas (Bold y Wynne, 1985). En consecuencia, las diferencias en la máxima capacidad de sorción de cadmio de las algas examinadas podrían atribuirse, fundamentalmente, a que las características morfológicas y la composición de las paredes celulares son diferentes, especialmente entre las algas rojas y la especie de alga verde empleada. Además, posibles diferencias en los mecanismos que gobiernan la biosorción de metales para las distintas especies de algas, que incluyen sorción, formación de complejos, intercambio iónico y/o transporte activo (Özer et al., 2000), pueden contribuir adicionalmente a las diferentes capacidades de sorción de cadmio determinadas. Por otra parte, los valores del parámetro K indican que las interacciones entre el ión metálico y las distintas especies de algas son diferentes.

En la Figura 4, se presentan comparativamente los resultados obtenidos para la biosorción de cadmio y níquel, en condiciones de equilibrio, para las tres especies de algas y el carbón comercial empleado como referencia.

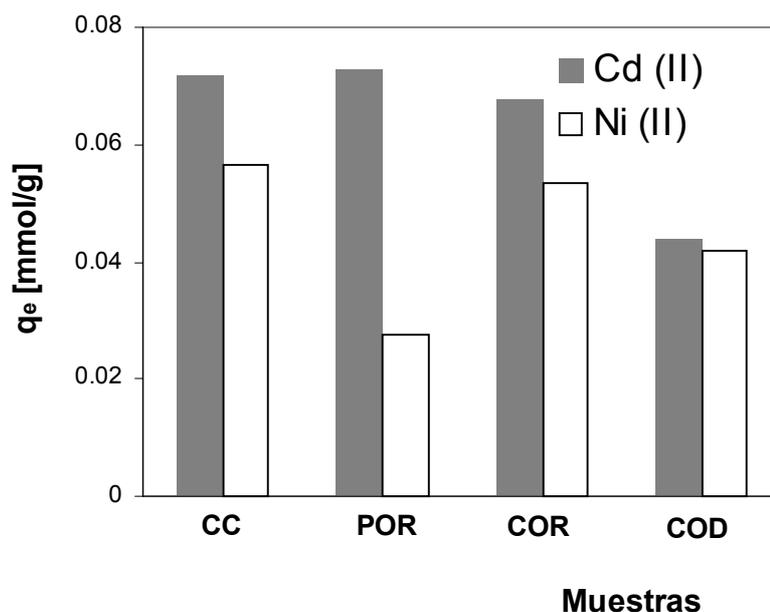


Figura 4. Comparación de la efectividad de las algas *Corallina officinalis* L. (COR), *Porphira columbina* (POR) y *Codium fragile* (COD), y el carbón activado comercial (CC) en la remoción de cadmio y níquel. Condiciones experimentales: concentración inicial de Cd(II) = 20 ppm; concentración inicial de Ni(II) = 10.5 ppm; dosis de muestra = 0.2 g/100 mL; pH= 5.8; T =28 °C; t= 7 h.

Las barras en la Figura 4 indican la cantidad de iones cadmio y níquel sorbidos individualmente en el equilibrio por las diferentes muestras a partir de soluciones de concentración inicial equimolar de las especies metálicas. Los resultados indican que todas las muestras, incluido el carbón activado, son menos efectivas en remover níquel respecto al cadmio, aunque se encuentran diferencias considerables en la capacidad de biosorción entre las diferentes especies de algas. Como puede apreciarse, para la concentración inicial empleada, las *Corallina* presentan la mayor efectividad en la biosorción de níquel, seguidas en secuencia decreciente por las *Codium* y *Porphira*; la capacidad de capturar níquel de la especie *Corallina* es similar a la determinada para el carbón activado. Asimismo, la comparación de los resultados obtenidos para la biosorción de cadmio y níquel sugiere diferencias en la selectividad de las algas. La tendencia en la biosorción de los iones metálicos Cd(II) > Ni(II) concuerda con las publicadas en la literatura para otras especies de algas (Leusch et al., 1995).

CONCLUSIONES

Las especies de algas examinadas muestran una capacidad apreciable de biosorber iones cadmio a partir de soluciones diluidas. Las algas rojas, *Corallina officinalis* L. y *Porphira columbina*, presentan una mayor efectividad que la especie *Codium fragile* perteneciente a la división de algas verdes, para todo el rango de dosis examinadas. Las dos especies de algas rojas resultan más efectivas que una muestra de carbón activado comercial utilizada como referencia, para dosis superiores a 0.3 g/100 mL, alcanzando prácticamente porcentajes de sorción máximos para el mayor dosaje empleado (1g/100 mL).

Las isotermas de sorción de cadmio determinadas para las tres especies de algas se representan satisfactoriamente mediante el modelo de Langmuir. Los valores estimados para la máxima capacidad de sorción indican que las *Porphira* presentan el mayor potencial para la biosorción de cadmio de aguas contaminadas, seguidas en secuencia decreciente por las *Corallina* y

Codium. Las diferencias en la capacidad de sorción pueden atribuirse a diferentes características morfológicas y de composición de sus paredes celulares, como así también a distintos mecanismos involucrados en la biosorción de los iones metálicos para cada especie.

Las tres especies de algas son menos efectivas en la biosorción de níquel que de cadmio, en concordancia con el comportamiento determinado para el carbón comercial. Para la concentración empleada, las *Corallina* presentan la mejor performance. La comparación de resultados para la biosorción de cadmio y níquel sugiere que las *Porphira* son particularmente efectivas y selectivas para la biosorción de cadmio, mientras que la efectividad y la selectividad de las *Corallina* para capturar ambas especies metálicas son muy similares a las del carbón activado.

Los resultados indican que las algas rojas *Porphira* y *Corallina* presentan un interesante potencial para su empleo como sorbentes alternativos, renovables y económicos en el tratamiento eficiente de aguas contaminadas con metales pesados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET y la Universidad de Buenos Aires.

NOMENCLATURA

C_e : concentración de ión metálico en solución, en condiciones de equilibrio (mg/L).

K : intensidad de adsorción, modelo de Langmuir (L/mg).

q_e : cantidad de ión metálico sorbida por unidad de masa de muestra, en condiciones de equilibrio (mg/g; mmol/g).

T : temperatura (°C).

t : tiempo de contacto (h).

X_m : capacidad máxima de adsorción, modelo de Langmuir (mg/g).

REFERENCIAS

- Basso M.C., Cerrella E.G. y Cukierman A.L. (2002). Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41,15, 3580-3585.
- Bold H.C. y Wynne M.J. (1985). *Introduction to the algae*, Prentice-Hall, Inc. Londres.
- Holan Z.R., Volesky B. (1994). Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* 43, 11, 1001-1009.
- Klimmek S., Stan H.J., Wilke A., Bunke G. y Buchholz R. (2001). Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel and zinc by algae. *Environ. Sci. Technol.* 35, 21, 4283-4288.
- Leusch A., Holan Z.R. y Volesky B. (1995). Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *J. Chem. Tech. Biotech.* 62, 279-288.
- Özer D., Özer A. y Dursun G. (2000). Investigation of zinc(II) adsorption on *Cladophora crispata* in a two- staged reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 75, 410-416.
- Suh J.H. y Kim D.S. (2000). Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, 279-284.
- Volesky B. (1990). *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press Inc.: Boca Raton, FL.
- Zouboulis A.I., Rousou E.G., Matis K.A. y Hancock I.C. (1999). Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 74, 429-436.

ABSTRACT

Different species of marine macroalgae from the Atlantic coast in southern Argentina (*Corallina officinalis* L., *Porphira columbina*, and *Codium fragile*) were examined for their biosorption capabilities to uptake heavy metals from wastewater. Experiments were performed using mainly dilute solutions of cadmium as models. The effect of the samples' dose on cadmium biosorption was investigated for pre-established equilibrium conditions. The algae *Corallina* and *Porphira* exhibited a high effectiveness (> 90 %), superior to those determined for *Codium* and a commercial activated carbon used for comparison, for dosages larger than 0.3 g/100 mL. Equilibrium sorption isotherms of cadmium for the three algae species were determined and properly represented by the Langmuir model. As judged from the estimated maximum sorption capacities, *Porphira* have the greatest potential for biosorption of cadmium from wastewater, followed in a decreasing sequence by *Corallina* and *Codium*. Furthermore, from nickel biosorption assays, it was found that all the algae are relatively less effective to sequester this metal species, with the *Corallina* showing the best performance.

Keywords: marine algae; wastewater treatment; heavy metals; biosorption