

Tratamiento sostenible de efluentes ganaderos: utilización de biosorbentes para la remoción de metales pesados

Carlier, Evelin¹; Vezzosi-Zoto, Gina Fiorella^{1,2}; Sacks, Natalia Agustina^{1,2}; Urbani, Melina Abril^{1,2}; Bruno, Sofía¹; Cabrera, Cecilia¹; Rodríguez, Luciana Marcela¹; Zapata, Luz Marina^{1,2}

Autoras/es: ¹ Facultad de Ciencias de la Alimentación de la Universidad Nacional de Entre Ríos (UNER). ² Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de Entre Ríos (ICTAER), doble dependencia UNER-CONICET.

Contacto: evelin.carlier@uner.edu.ar

DOI: <https://doi.org/10.33255/1621/2738>

Resumen

Los efluentes ganaderos representan un desafío ambiental debido a la toxicidad y persistencia de los metales pesados. Este problema puede mitigarse mediante la fitorremediación con microalgas inmovilizadas, una alternativa ecológica y de bajo costo explorada en diversas investigaciones. En la presente investigación, se evaluó la eficiencia de remoción de metales pesados utilizando dos biosorbentes: *Chlorella vulgaris* inmovilizada en perlas de alginato de calcio y en esponjas vegetales de *Luffa cylindrica*. Los ensayos se realizaron en condiciones multimetálicas simuladas, representativas de descargas de frigoríficos y establecimientos ganaderos. Se analizó la eficiencia de remoción y la capacidad de remoción de Zn, Cd, Cr, Pb, Cu y Mn, como así también la eficiencia de desorción de los metales desde los biosorbentes. El biosorbente a base de alginato alcanzó remociones superiores al 90% para Pb, Mn y Cr, confirmando su eficacia para etapas de depuración final donde se requieren elevadas tasas de remoción. En cambio, la esponja de *L. cylindrica* presentó remociones moderadas (17–66%), pero destacó por su mayor capacidad de remoción y una eficiencia de desorción superior, especialmente para Mn (91%) y Cu (70%). Estos resultados refuerzan el potencial de los biosorbentes ecoamigables como herramientas dentro de tecnologías verdes orientadas a la sustentabilidad y a la mejora de la gestión ambiental.

Palabras clave: Metales pesados; Biosorción; Alginato de calcio; *Luffa cylindrica*; *Chlorella vulgaris*

Abstract

Sustainable treatment of livestock effluents: use of biosorbents for heavy metal removal

Livestock wastewater poses an environmental challenge because heavy metals are toxic and persistent. This issue can be mitigated through a previously investigated eco-friendly and low-cost alternative which is immobilized microalgae usage. This research evaluated heavy metal removal efficiency using two biosorbents: *Chlorella vulgaris* immobilized in calcium alginate beads and in *Luffa cylindrica* sponges. Tests were conducted under simulated multi-metal conditions representative of discharges from slaughterhouses and livestock facilities. Removal efficiency and equilibrium adsorption capacity were recorded for Zn, Cd, Cr, Pb, Cu and Mn, as well as metal desorption efficiency from biosorbents. Alginate-based biosorbent achieved removal rates exceeding 90 % for Pb, Mn and Cr, confirming its effectiveness for final purification stages requiring high metal removal rates. In contrast, *L. cylindrica* sponge showed moderate removal rates (17–66%) but stood out for its higher equilibrium adsorption capacity and superior desorption efficiency, particularly for Mn (91%) and Cu (70%). These results reinforce the potential of eco-friendly biosorbents as tools within green technologies aimed at sustainability and improved environmental management.

Keywords: Heavy metals; Biosorption; Calcium alginate; *Luffa cylindrica*; *Chlorella vulgaris*

Objetivo general:

Evaluar el desempeño de biosorbentes basados en *Chlorella vulgaris* inmovilizada para la remoción y posterior desorción de metales pesados presentes en efluentes ganaderos.

Objetivos específicos:

- Evaluar la capacidad de la microalga *C. vulgaris* inmovilizada en perlas de alginato de calcio y *Luffa cylindrica* para remediar metales presentes en el efluente ganadero.
- Estudiar y comparar la eficiencia de desorción de metales presentes en ambos biosorbentes.

Marco teórico y metodológico (síntesis)

En la región de Entre Ríos, los efluentes ganaderos generan un desafío ambiental y sanitario debido a la toxicidad de los metales pesados. Estos contaminantes persisten en el ambiente y pueden generar riesgos tanto ecológicos como para la salud humana (Wu et al., 2024). Incluso, concentraciones bajas de metales como Cd, Pb y Zn provocan alteraciones fisiológicas en organismos acuáticos y se acumulan en tejidos comestibles, incrementando el riesgo de exposición a través de la cadena alimentaria (Almas-hadany et al., 2024; Emon et al., 2023).

Actualmente se plantea la necesidad de métodos de remoción de metales pesados de efluentes que complementen los existentes. Los tratamientos convencionales, como la precipitación y coagulación química, son eficientes, pero generan lodos secundarios

tóxicos de difícil manejo (Barakat, 2011; Fu y Wang, 2011). Entre las alternativas sostenibles se encuentran los biosorbentes, dentro de los cuales las microalgas se destacan por su versatilidad en la remoción de metales mediante biosorción. A diferencia de matrices inertes, las microalgas vivas ofrecen la doble ventaja de combinar biosorción superficial con procesos metabólicos de bioacumulación (Carreira et al., 2023).

Sin embargo, la competencia iónica entre metales modula estos procesos, particularmente en aguas residuales ganaderas con alta carga orgánica y cationes como Ca, Mg y Na (Carreira et al., 2023; Musah et al., 2022). También se ha observado que nutrientes como fósforo y nitrógeno modifican la dinámica de remoción de los metales (Wu et al., 2024; Zeng et al., 2024).

Las microalgas presentan ventajas operativas sobre otros biosorbentes debido a que pueden cultivarse en efluentes, aprovechando sus nutrientes para reducir costos y promover una economía circular (Fal et al., 2023; Yu et al., 2024). Entre ellas, *C. vulgaris* se destaca por su pared celular rica en grupos funcionales, lo que explica su uso recurrente en biorremediación. Además, esta microalga ha mostrado capacidad de remover metales y nutrientes en medios como digestato porcino sintético (Carreira et al., 2023; Zeng et al., 2024). La selectividad de la biosorción depende de la carga iónica, la especiación y la competencia iónica (Carreira et al., 2023; Musah et al., 2022). Kharel et al. (2023) demostraron que microalgas extremófilas, remueven eficientemente Cd y Pb en aguas sintéticas, lo que resalta la diversidad funcional de estas especies en procesos de biorremediación. Esta versatilidad convierte a las microalgas en candidatas prometedoras para la remediación de efluentes complejos.

La inmovilización de biomasa microalgal en soportes sólidos es una estrategia efectiva para superar limitaciones de los cultivos libres, como la separación sólido-líquido y la reutilización del material (Bustos-Terrones, 2024; Xu et al., 2025). En este contexto, Li et al. (2024) reportan resultados alentadores en la remoción de Cd mediante la inmovilización de microalgas en perlas de alginato, una alternativa sostenible para el tratamiento de soluciones acuosas. Estas perlas de alginato de calcio, que según Simonič (2024) forman una matriz homogénea con abundantes grupos carboxilato para el intercambio iónico, contrastan con la esponja vegetal de *L. cylindrica*, un soporte de inmovilización que presenta dinámicas de captura distintas. Recientemente, Zhao et al. (2025) han demostrado que los hidrogeles de biomasa algal mejoran la capacidad de captura y la estabilidad para la remoción de iones metálicos, ofreciendo una alternativa a las perlas tradicionales. En contraste, la esponja vegetal presenta un entramado fibroso y poroso que favorece la transferencia de masa y la captación rápida de metales pesados (Akhtar et al., 2004; Kollmen et al., 2023; Mazmanci y Ünyayar, 2005; Nabizadeh, 2008).

Las diferencias estructurales entre soportes afectan la selectividad. Estructuras abiertas, como la esponja vegetal, alcanzan altas tasas de remoción iniciales, pero las matrices más densas, como el alginato, ofrecen capturas más estables y resistentes a la competencia iónica (Bustos-Terrones, 2024; Xu et al., 2025). Estudios con *Scenedesmus* sp. permitieron estimar constantes de adsorción y capacidades máximas, datos clave para dimensionar y optimizar reactores (Waqar et al., 2023). En condiciones multimetálicas, Musah et al. (2022) indican que la selectividad depende de la afinidad química entre los grupos funcionales del soporte y los iones, así como de fenómenos de competencia y desplazamiento. La resistencia mecánica y la estabilidad química de

los soportes son clave para la viabilidad tecnológica y el escalamiento de procesos de biorremediación (Bustos-Terrones, 2024; Simonič, 2024; Tanmoy y LeFevre, 2024; Xu et al., 2025).

La viabilidad tecnológica no depende solo de la eficiencia de captura, sino también de la posibilidad de regenerar el biosorbente mediante desorción. Ensayos con matrices de alginato y biomasa inmovilizada han mostrado que la eficiencia de remoción no siempre se traduce en una liberación efectiva de los metales, ya que la fuerza y naturaleza de los enlaces metal-biomasa condicionan directamente la capacidad de recuperación (Carreira et al., 2023; Musah et al., 2022). Xu et al. (2025) destacan que en condiciones multimetálicas algunos cationes, como Cr y Cu, permanecen fuertemente ligados a grupos carboxilo y fosfato, dificultando su liberación incluso bajo tratamientos ácidos. En contraste, metales como Cd o Mn tienden a desorberse con mayor facilidad, lo que permite una regeneración parcial del soporte y su reutilización en ciclos sucesivos. En el caso de soportes lignocelulósicos como *L. cylindrica*, estudios previos ya habían señalado que la heterogeneidad de los sitios activos conduce a comportamientos selectivos de desorción (Akhtar et al., 2004; Kollmen et al., 2023), lo que representa tanto un desafío como una oportunidad en función del destino final de los metales recuperados.

La elección del soporte de inmovilización debe considerar un balance entre cinética, estabilidad, facilidad de operación y objetivos del tratamiento, un enfoque clave para desarrollar tecnologías verdes sostenibles adaptadas a los efluentes ganaderos (Wu et al., 2024; Xu et al., 2025; Zeng et al., 2024). Las investigaciones actuales se orientan hacia sistemas híbridos que combinan procesos físicos, químicos y biológicos para mejorar la remoción selectiva de metales y la resiliencia frente a efluentes complejos (Fal et al., 2023; Yu et al., 2024; Zhao et al., 2025).

A pesar de los avances recientes en el uso de microalgas inmovilizadas para la remoción de metales, persiste una limitada información sobre el desempeño de estos biosorbentes en matrices asociadas a efluentes ganaderos. La complejidad de este tipo de efluentes, caracterizada por la presencia simultánea de materia orgánica, nutrientes y diferentes especies metálicas, puede modificar la disponibilidad de los sitios de adsorción y las interacciones entre los distintos componentes del sistema. Sin embargo, gran parte de los estudios disponibles se ha realizado en soluciones monometálicas o medios sintéticos simplificados, lo que limita la extrapolación de sus resultados a condiciones multicomponente.

Asimismo, existe escasa información sobre la desorción de los metales retenidos y el potencial de regeneración de biosorbentes en sistemas multimetálicos. En este contexto, resulta de interés comparar matrices de distinta naturaleza, como el alginato de calcio, un polímero de origen biológico utilizado como matriz de inmovilización, y la esponja vegetal lignocelulósica *Luffa cylindrica*. La evaluación comparativa de la remoción y posterior desorción de metales mediante *Chlorella vulgaris* inmovilizada en ambos soportes, bajo condiciones multimetálicas simuladas de efluentes ganaderos, permite analizar las diferencias en el desempeño de los biosorbentes y en la recuperación de los metales retenidos. Este enfoque aporta información para evaluar su potencial de aplicación en estrategias sostenibles de tratamiento de efluentes y de recuperación de metales.

Efluente ganadero simulado

La investigación contempló estudios de remoción de metales pesados presentes en efluente ganadero simulado utilizando biosorbentes y una etapa posterior de desorción de los metales pesados retenidos en los biosorbentes. Para ello, el efluente ganadero simulado fue preparado a partir de efluente ganadero al que se le incorporaron metales pesados (Zn, Cd, Cr, Pb, Cu y Mn), teniendo en cuenta los límites regulatorios para la descarga de efluentes en cuerpos de agua superficiales, según están establecidos por la Ley 6260/91 (Gobierno de Entre Ríos, 1991, 2009).

Preparación de biosorbentes

Se trabajó con la microalga *C. vulgaris*, la que fue cultivada en medio BG11 (Berberoğlu et al., 2008) hasta alcanzar la fase estacionaria. Los cultivos se agitaron en un agitador orbital (BIOMINT-Bm021) dentro de una cámara de cultivo con temperatura, humedad y fotoperíodos controlados (25 ± 1 °C; 65 ± 1 % HR; fotoperíodo 16:8 h luz:oscuridad). La incubación continuó hasta alcanzar una densidad celular de 10^6 células/mL.

Se estudiaron 2 biosorbentes: *C. vulgaris* inmovilizada en perlas de alginato de calcio y la misma microalga inmovilizada en esponja vegetal de *L. cylindrica*.

Para obtener las perlas de alginato de calcio, se preparó una solución de alginato sódico al 4 % p/v, homogeneizada y refrigerada para eliminar grumos y burbujas. Bajo condiciones estériles, se mezclaron cultivos de la microalga (10^6 células/mL), medio de cultivo BG11 y la solución de alginato. La suspensión se goteó mediante una jeringa

sobre una solución de CaCl_2 al 2 % p/v a 1–3 °C, formando las perlas con microalgas. Las esferas control se elaboraron de igual manera, omitiendo la biomasa microalgal (de-Bashan et al., 2002; de-Bashan et al., 2008; Wang et al., 2016).

La segunda fracción de microalgas fue inmovilizada en discos de *L. cylindrica*. Para ello, la esponja vegetal se acondicionó y cortó en discos de dimensiones uniformes. Los discos se hidrataron previamente en medio BG11 estéril y luego se inocularon con una suspensión de microalga (10^6 células/mL). La incubación se realizó bajo agitación constante durante 10 días para favorecer la adhesión y el crecimiento de la biomasa algal sobre el soporte. Finalmente, los discos se enjuagaron con medio fresco para eliminar células no adheridas y se mantuvieron en cultivo hasta su utilización. Para los controles se omitió la incorporación de *C. vulgaris* (Akhtar et al., 2003; Nabizadeh et al., 2008; Kollmen, 2023).

Remoción de metales pesados

En los ensayos de remoción de los metales pesados (Zn, Cd, Cr, Pb, Cu y Mn) se puso en contacto el efluente ganadero simulado con el biosorbente. Cuando el biosorbente consistió en *C. vulgaris* inmovilizadas en perlas de alginato de calcio, se colocaron 50 g de perlas del biosorbente en 200 mL de efluente ganadero simulado. Para el sistema de inmovilización de *C. vulgaris* en *L. cylindrica* se colocaron 5 discos en 500 mL de efluente ganadero simulado. Para ambos sistemas se estudiaron 3 tiempos de contacto entre el biosorbente y el efluente ganadero: 30 min, 50 min y 80 min. Los ensayos se realizaron bajo agitación orbital (BIOMINT-Bm021). Cada ensayo se realizó por triplicado.

Transcurrido cada tiempo ensayado, se retiraron los biosorbentes y se procedió a cuantificar la concentración remanente de metales pesados en el efluente. Para ello, el efluente fue digerido con HNO_3 70 % en una plataforma de reacción por microondas

(Anton Paar, Multiwave Pro) y los metales cuantificados en espectrofotómetro de emisión atómica de plasma por microondas (Agilent Technologies, MP-AES 4210).

A partir de los resultados se calcularon la eficiencia de remoción (Ecuación 1) y la capacidad de remoción (Ecuación 2) (Musah et al., 2022; Tattibayeva et al., 2022).

$$ERt = (C_0 - C_t) \times 100 / C_0 \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V / W \quad (2)$$

Donde:

ERt: eficiencia de remoción al tiempo t (%).

C_0 y C_t : concentración inicial y la concentración al tiempo t, respectivamente, de cada metal pesado en el efluente ganadero simulado (mg/L).

q_t : es la capacidad de remoción de metal al tiempo t (mg/g).

V: volumen del efluente ganadero simulado (L).

W: biomasa masa seca total, incluyendo el soporte y la biomasa inmovilizada de *C. vulgaris* (g).

Desorción de metales pesados

Luego de los estudios de remoción, se evaluó la desorción de los metales pesados presentes en ambos biosorbentes. La remoción se realizó con HCl 1 M como eluyente y 60 min como tiempo de contacto. En cada tratamiento, el soporte con la microalga se suspendió en 70 mL de eluyente y se agitó a 250 rpm y $25,0 \pm 0,1$ °C durante el tiempo establecido. Cada tratamiento se realizó por triplicado. La eficiencia de desorción se calculó con la Ecuación 3 (Bayuo et al., 2020).

$$ED = \frac{C_{de} \times V_{de}}{(C_0 - C_t) \times V_r} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

ED: eficiencia de desorción (%).

C_{de} : es la concentración del metal liberado en el eluyente tras la desorción (mg/L).

V_{de} : es el volumen de eluyente (L).

C_0 y C_t : concentración inicial y la concentración del metal al tiempo t tras la etapa previa de remoción, respectivamente, en la matriz de efluente ganadero simulado (mg/L).

V_r : es el volumen de efluente utilizado en la etapa de remoción (L).

Procesamiento de datos y análisis estadístico

Los datos experimentales de la eficiencia de remoción y la eficiencia de desorción de metales pesados se presentaron como la media $\pm$ desviación estándar de tres réplicas ($n = 3$). Los datos se analizaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) y pruebas de

rangos múltiples para evaluar diferencias significativas entre los tiempos de contacto y entre los biosorbentes utilizados. La significancia estadística se estableció en $p < 0,05$. Todos los análisis estadísticos se llevaron a cabo utilizando el software STATGRAPHICS Centurion XVI, versión 16.1.1.

Síntesis de resultados y conclusiones

La comparación entre *C. vulgaris* inmovilizada en perlas de alginato de calcio y en esponja vegetal de *L. cylindrica* mostró diferencias claras en la eficiencia de remoción de metales pesados bajo condiciones multimetálicas simuladas (Tabla 1). Se observa en la tabla que la eficiencia de remoción depende del soporte de inmovilización como del tiempo de contacto entre el biosorbente y el efluente.

Ambos soportes mostraron actividad de remoción de metales pesados desde la fase inicial, lo que podría atribuirse a la abundancia de sitios activos disponibles. Sin embargo, el comportamiento temporal fue diferente según el material: en *L. cylindrica* la eficiencia de remoción máxima de metales pesados fue alcanzada a tiempos de contacto biosorbente-efluente diferentes; mientras que en las perlas de alginato de calcio se observó, para todos los metales, un incremento de la eficiencia de remoción conforme aumentó el tiempo de contacto. Esta diferencia puede vincularse con la naturaleza estructural de los soportes, donde la matriz fibrosa y abierta de la esponja vegetal favorece una rápida transferencia de masa en las etapas iniciales, mientras que la estructura más compacta del alginato restringe la difusión, aunque asegura una mayor estabilidad en la unión iónica a tiempos prolongados.

Este patrón coincide con lo reportado en la literatura, donde se observa que en soportes como *L. cylindrica* la remoción inicial suele ser más rápida, mientras que en matrices de alginato la captación es más estable en el tiempo (Akhtar et al., 2004; Nabizadeh, 2008; Bustos-Terrones, 2024; Xu et al., 2025). Los resultados de este estudio sugieren que la naturaleza del soporte podría condicionar tanto la velocidad como la estabilidad del proceso de remoción.

El biosorbente *C. vulgaris* - alginato de calcio presentó un desempeño superior, registrando a los 80 min los valores máximos de remoción para Mn (95,86 %), Cr (90,75 %) y Pb (97,01 %). Por el contrario, la retención de Zn (65,94 %) y Cu (74,68 %) resultó menor.

En contraste, en el sistema de *C. vulgaris* inmovilizada en *L. cylindrica* las eficiencias de remoción de los metales pesados resultaron inferiores. Para el caso de Zn, Pb y Cu no se observaron diferencias significativas entre las eficiencias de remoción a los diferentes tiempos ensayados, siendo los valores promedios registrados de 54,39 %, 65,90 % y 59,71 %, respectivamente. Por su parte, a los 30 min se alcanzó el máximo de eficiencia de remoción de Cd (62,96 %) y a los 50 min, los máximos de eficiencia de remoción de Mn (60,42 %) y Cr (17,13 %).

El alginato de calcio es un soporte de inmovilización altamente eficiente para *C. vulgaris* en la remoción de metales pesados, sobre todo en sistemas multicomponentes. Esta alta eficacia se explica en gran parte por la densidad de grupos carboxilato presentes en su estructura y por su capacidad de quelación, lo que favorece interacciones estables con los iones metálicos (Wang et al., 2016; Xu et al., 2025).

En particular, Pb, Mn y Cr exhibieron afinidades notables hacia la matriz polianiónica, lo que coincide con lo señalado en la literatura (Xu et al., 2025). Este biosorbente mostró resistencia a las interferencias, particularmente en el Pb, que mantuvo remociones elevadas en todo el período experimental. En el caso de Cr, aunque la literatura lo identifica

como uno de los metales más afectados por la competencia (Musah et al., 2022), en nuestro sistema alcanzó porcentajes de remoción altos a los 80 min (90,75%), lo que sugiere que la matriz de alginato favoreció interacciones estables con este ion. Esto confirma que la competencia multimetálica no afecta de manera uniforme a todos los metales, en concordancia con lo reportado por Musah et al. (2022) y Wei et al. (2025).

La esponja vegetal, en cambio, alcanzó porcentajes de remoción inferiores, pero su entramado fibroso tridimensional incrementa el área superficial y favorece la disponibilidad de sitios de adsorción (Akhtar et al., 2004; Kollmen et al., 2023). Esta característica podría conferirle ventajas operativas en aplicaciones donde se requieran tiempos de contacto relativamente cortos y se priorice la simplicidad del proceso, aunque estas condiciones deberían evaluarse específicamente en sistemas de tratamiento a mayor escala.

El análisis de los valores de capacidad de remoción (q_e), que mide la cantidad de metal adsorbido por gramo de biosorbente, complementa los resultados de eficiencia de remoción (Figura 1). El biosorbente *C. vulgaris* inmovilizada en alginato de calcio alcanzó eficiencias de remoción altas, pero los valores de q_e fueron bajos, entre 0,009 y 0,671 mg/g. En contraste, el biosorbente *C. vulgaris* inmovilizada en *L. cylindrica* que presentó porcentajes de remoción moderados, los valores de q_e alcanzados fueron superiores. En este sistema, los registros más altos de q_e se observaron en Zn (4,94 mg/g) y Cr (1,47 mg/g). Estos resultados indican que en este biosorbente hubo una mayor capacidad de acumulación relativa de metales pesados por unidad de biomasa.

Estas diferencias reflejan el rol determinante de la estructura y composición química del soporte en la dinámica de captura de metales. En el caso del alginato, su matriz polianiónica, rica en grupos carboxilato, favorece interacciones estables con cationes divalentes (Xu et al., 2025). Por el contrario, el entramado fibroso y poroso de *L. cylindrica* facilita un acceso más rápido a los sitios de adsorción y una acumulación mayor por unidad de biomasa (Akhtar et al., 2004; Kollmen et al., 2023).

Tabla 1. Remoción de metales pesados, a diferentes tiempos de contacto, con *C. vulgaris* inmovilizada en alginato de calcio y *L. cylindrica*.

Metal	<i>C. vulgaris</i> - Alginato de calcio			<i>C. vulgaris</i> - <i>L. cylindrica</i>		
	30 min	50 min	80 min	30 min	50 min	80 min
Zn	20,40 ± 0,73 ^{aA}	38,51 ± 1,54 ^{bA}	65,94 ± 2,13 ^{cB}	53,47 ± 1,44 ^{aB}	56,49 ± 1,92 ^{aB}	53,21 ± 2,62 ^{aA}
Mn	21,22 ± 0,83 ^{aB}	29,25 ± 1,20 ^{bA}	95,86 ± 1,93 ^{cB}	1,16 ± 0,03 ^{aA}	60,42 ± 2,09 ^{cB}	53,14 ± 1,71 ^{bA}
Cd	45,63 ± 1,47 ^{bA}	25,42 ± 0,76 ^{aA}	75,72 ± 2,14 ^{cB}	62,96 ± 1,97 ^{bB}	57,83 ± 1,79 ^{aB}	55,62 ± 1,07 ^{aA}
Cr	38,63 ± 1,46 ^{bB}	31,38 ± 1,01 ^{aB}	90,75 ± 1,36 ^{cB}	10,01 ± 0,31 ^{aA}	17,13 ± 0,42 ^{cA}	15,01 ± 1,24 ^{bA}
Pb	86,18 ± 3,87 ^{aB}	96,85 ± 4,17 ^{bB}	97,01 ± 3,40 ^{bB}	63,39 ± 2,85 ^{aA}	68,02 ± 2,07 ^{aA}	66,29 ± 2,21 ^{aA}
Cu	30,51 ± 1,04 ^{aA}	56,73 ± 1,93 ^{bA}	74,68 ± 2,64 ^{cB}	61,11 ± 1,65 ^{aB}	59,39 ± 1,70 ^{aA}	58,64 ± 1,02 ^{aA}

Los valores se presentan como media ± desviación estándar (n = 3). Letras diferentes en minúscula dentro de la misma fila indican diferencias estadísticamente significativas entre los tiempos del mismo soporte ($p < 0,05$). Letras diferentes en mayúscula dentro de la misma fila indican diferencias estadísticamente significativas entre los soportes para el mismo tiempo ($p < 0,05$).

Estas diferencias reflejan el rol determinante de la estructura y composición química del soporte en la dinámica de captura de metales. En el caso del alginato, su matriz polianiónica, rica en grupos carboxilato, favorece interacciones estables con cationes divalentes (Xu et al., 2025). Por el contrario, el entramado fibroso y poroso de

L. cylindrica facilita un acceso más rápido a los sitios de adsorción y una acumulación mayor por unidad de biomasa (Akhtar et al., 2004; Kollmen et al., 2023). Además, en condiciones multimetálicas reales, la eficiencia de captura puede verse modulada por la competencia entre iones y nutrientes presentes en el medio (Zeng et al., 2024). En este sentido, distintos autores han demostrado que la competencia iónica no afecta de manera uniforme a todos los metales, lo que explica las diferencias de afinidad metal-soporte observadas en este estudio (Musah et al., 2022; Wei et al., 2025). Este comportamiento se condice con lo reportado por Tanmoy y LeFevre (2024) y Zhao et al. (2025), quienes destacan que la morfología y la porosidad de los soportes son factores clave para explicar tanto la capacidad de adsorción como la resiliencia frente a efluentes complejos.

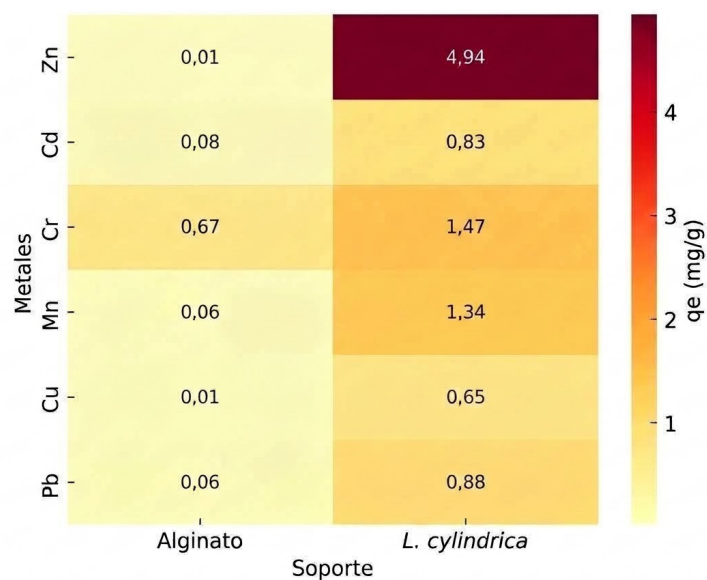


Figura 1: Capacidad de remoción (q_e , mg/g) de metales pesados, por *C. vulgaris* inmovilizada en alginato de calcio y en *L. cylindrica*.

En términos de aplicación, los resultados sugieren que el alginato es más adecuado para etapas de tratamiento final, donde se requiere máxima eficiencia de depuración, mientras que la esponja vegetal se proyecta como una opción viable en esquemas orientados a la recuperación y valorización de metales, o en escenarios donde se prioriza la simplicidad operativa (Akhtar et al., 2004; Zhao et al., 2025).

Luego de evaluar la eficiencia de remoción, se analizó la desorción de los metales pesados utilizando HCl 1 M como eluyente. La eficiencia de desorción en medio ácido mostró un comportamiento marcadamente diferente entre los dos biosorbentes evaluados (Figura 2).

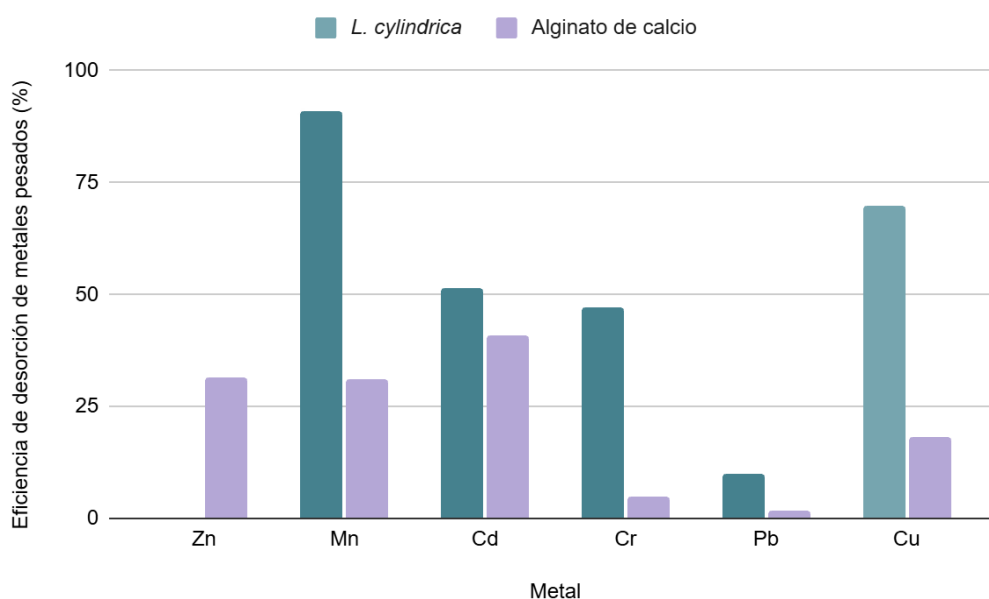


Figura 2. Eficiencia de desorción (% ED) de metales pesados (Zn, Cd, Cr, Pb, Cu, Mn) retenidos en *Chlorella vulgaris* inmovilizada en alginato de calcio y en esponja de *Luffa cylindrica* tras la elución con HCl 1 M durante 60 min. Los datos representan la media $\pm$ desviación estándar ($n = 3$). Nota: La desorción de Zn en *L. cylindrica* no fue cuantificable debido a interferencias experimentales observadas durante el análisis.

En *L. cylindrica*, la desorción fue elevada para Mn (91%) y Cu (70%) e intermedia para Cd (51%) y Cr (47%), mientras que Pb presentó una baja desorción (9,86 %) y para Zn no se obtuvo un valor cuantificable. En el sistema de inmovilización con alginato de calcio, la desorción fue menor para todos los metales evaluados, con valores de 40,83 % para Cd, 31,56 % para Zn, 31,25 % para Mn, 18,26 % para Cu, 4,87 % para Cr y 1,68 % para Pb. Estos resultados reflejan que, pese a su alto desempeño de remoción, en el alginato se observó una menor liberación de los metales bajo las condiciones ácidas evaluadas, lo que podría dificultar su recuperación posterior.

Los patrones diferenciales de desorción indican que la eficiencia de captura no siempre se traduce en una liberación efectiva de los metales. En el sistema de inmovilización con alginato de calcio, los bajos valores de desorción obtenidos para varios de los metales evaluados son consistentes con estudios previos, en los que se han informado eficiencias de desorción inferiores al 40 % para determinados metales retenidos en matrices de alginato bajo condiciones ácidas (Chen et al., 2023; Musah et al., 2022; Xu et al., 2025). En contraste, el sistema de inmovilización de *C. vulgaris* en *L. cylindrica* mostró un perfil más favorable, con alta desorción de Mn y Cu, lo que sugiere la posible presencia de interacciones superficiales y reversibles en sus sitios lignocelulósicos, como se ha reportado para este tipo de sistema (Akhtar et al., 2004). La desorción de Cr alcanzó el 47,33 % en *L. cylindrica*, frente al 4,87 % observado en el sistema de inmovilización con alginato de calcio.

La diferencia observada en la ED entre ambos biosorbentes se podría atribuir a la naturaleza de las interacciones químicas y a la estructura física de cada matriz. En las perlas de alginato de calcio, la alta densidad de grupos carboxilo genera interacciones de mayor estabilidad termodinámica con los cationes metálicos, reteniendo fuertemente los metales e impidiendo su protonación en medio ácido con HCl 1 M. Por el

contrario, la esponja de *L. cylindrica* presenta una matriz lignocelulósica porosa abierta donde prevalecen mecanismos de adsorción física e intercambio iónico superficial de menor energía, lo que facilita el desplazamiento de los metales por los protones H^+ del eluyente (Carreira et al., 2023; Musah et al., 2022). Este comportamiento convierte a *L. cylindrica* como una opción cuando el objetivo principal es la recuperación de metales y la reutilización del biosorbente, mientras que el alginato resulta preferible para procesos de inmovilización o disposición final.

Estos resultados muestran que la eficiencia de desorción depende tanto de la naturaleza química del soporte como del tipo de metal. La capacidad de liberar los metales retenidos constituye un aspecto relevante para evaluar el potencial de regeneración y reutilización de los biosorbentes en ciclos posteriores, lo que resulta clave para el diseño de sistemas sostenibles de biorremediación.

Conclusiones

El presente estudio demostró que la elección del soporte de inmovilización para *Chlorella vulgaris* determina de manera decisiva el desempeño cinético, la eficiencia de remoción y el potencial de desorción en sistemas multimetálicos complejos que simulan efluentes ganaderos.

La esponja vegetal de *Luffa cylindrica* evidenció, en comparación con el soporte de alginato, una cinética de adsorción más rápida, alcanzando el equilibrio en tiempos cortos, así como una elevada eficiencia de desorción para metales como Mn y Cu mediante elución ácida con HCl 1 M. Este comportamiento, asociado a interacciones superficiales y reversibles en su matriz lignocelulósica porosa, posiciona a *L. cylindrica* como un candidato de interés para procesos de remediación orientados a la recuperación de metales y la regeneración del material. Por su parte, el alginato de calcio mostró una remoción progresiva y retenes de alta estabilidad para Pb, Mn y Cr, restringiendo la posterior liberación ácida debido a la formación de complejos de coordinación fuertes con los grupos carboxilo de la matriz polimérica, resultando idóneo para estrategias de inmovilización o confinamiento.

Estos hallazgos aportan evidencia sobre la necesidad de seleccionar el soporte no solo en función de la capacidad de remoción, sino también considerando la etapa posterior de gestión del biosorbente. El uso de matrices lignocelulósicas de bajo costo como *L. cylindrica* representa una alternativa técnica y ambientalmente viable para avanzar hacia esquemas sostenibles de tratamiento de efluentes y valorización de metales en el marco de la economía circular.

Indicadores de producción

Publicaciones:

- Carlier, E.; Bruno, S.; Vezzosi Zoto, G.F.; Sacks, N.A.; Urbani, M.A.; Cabrera, C.; Zapata, L.M. (2025). Remoción de metales pesados en efluentes ganaderos mediante el uso de microalgas inmovilizadas. *Revista Ingeniería y Ciencias Aplicadas*, 5(1). ISSN 2796-9444. Disponible en: <https://revistas.uncu.edu.ar/ojs3/index.php/revicap>
- Carlier, E.; Vezzosi Zoto, G.F.; Sacks, N.A.; Urbani, M.A.; Cabrera, C.; Zapata, L.M. (2025) Remoción y desorción de metales pesados, presentes en efluentes ganaderos, usando *Chlorella vulgaris* inmovilizada en *Luffa cylindrica*. Martín, L., Navarro Llorens, J.

M., Basílico, G., & Demiani, C. (Eds.). *Libro de resúmenes: Taller de tratamientos alternativos de efluentes industriales a base de cultivos microalgales* (1.ª ed.). Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). <https://www.cytod.org>

Presentaciones a congresos nacionales e internacionales; eventos de divulgación:

Bruno, S.; Carlier, E.; Vezzosi-Zoto, G.; Sacks, N.; Urbani, M.; Cabrera, C.; Rodríguez, L.; Zapata, L.M. (2026). Capacidad de un biosorbente microalgal para la remoción y posterior desorción de metales pesados en efluentes ganaderos. En: Libro de Resúmenes: II Congreso Iberoamericano de Alimentos 4.0: Aplicaciones en Gastronomía y Agroindustria. Presentación oral.

Bruno, S. - Coautores: Carlier, E. (tutora); Vezzosi Zoto, G.F.; Sacks, N.; Urbani, M.; Cabrera, C.; Zapata, L.M. (2025). Microalgas inmovilizadas: una respuesta sostenible para la remoción de metales en efluentes ganaderos. 32° Jornadas de Jóvenes Investigadores de la Asociación de Universidades Grupo Montevideo (AUGM) Presentación formato oral. San Miguel de Tucumán, 5, 6 y 7 de noviembre de 2025.

Bruno S., Carlier E., Vezzosi-Zoto G., Sacks N., Urbani M.A., Cabrera C., Zapata L.M. Fitorremediación de metales pesados de efluentes con microalgas inmovilizadas. En: Libro de Resúmenes: I Congreso Iberoamericano de Alimentos 4.0: Aplicaciones en Gastronomía y Agroindustria. Compilado por Mercedes Carolina Rasia, Mariana Lagadari y Liliana Mabel Gerard. – 1ª ed. – Paraná: Universidad Nacional de Entre Ríos (UNER), 2024. ISBN 978-950-698-594-3. Presentación formato póster.

Becas de iniciación a la investigación asociadas a la temática:

Bruno Sofía. Beca de Estímulo a las Vocaciones Científicas (Becas EVC – CIN - UNER). Consejo Interuniversitario Nacional, 2025-2026. Remoción de metales pesados de efluentes tipo ganadero mediante el uso de microalgas inmovilizadas en soporte inerte esponja vegetal. Directoras: Carlier, Evelin - Cabrera, Cecilia.

Referencias

Akhtar, N., Iqbal, J., & Iqbal, M. (2004). Removal and recovery of nickel(II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: Characterization studies. *Journal of Hazardous Materials*, 108(1-3), 85-94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.01.002>

Akhtar N, Saeed A, Iqbal M (2003) *Chlorella sorokiniana* immobilized on the biomatrix of vegetable sponge of *Luffa cylindrica*: A new system to remove cadmium from contaminated aqueous medium. *Bioresource Technology*, 88(2), 163-165. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00289-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00289-4)

Almashhadany, D. A., Rashid, R. F., Altaif, K. I., Mohammed, S. H., Mohammed, H. I., & Al-Bader, S. M. (2024). Heavy metal(loid) bioaccumulation in fish and its implications for human health. *Italian Journal of Food Safety*, 14(1), 12782. <https://doi.org/10.4081/ijfs.2024.12782>

Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377. <https://doi.org/10.1016/j.arab-jc.2010.07.019>

- Bayuo, J., Abukari, M. A., & Pelig-Ba, K. B. (2020). Desorption of chromium (VI) and lead (II) ions and regeneration of the exhausted adsorbent. *Applied Water Science*, 10(7), 171. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01250-y>
- Berberoglu, H., Jay, J., & Pilon, L. (2008). Effect of nutrient media on photobiological hydrogen production by *Anabaena variabilis* ATCC 29413. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(4), 1172–1184. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.036>
- Bustos-Terrones, Y. A. (2024). A review of the strategic use of sodium alginate polymer in the immobilization of microorganisms for water recycling. *Polymers*, 16(6), 788. <https://doi.org/10.3390/polym16060788>
- Carreira, A. R. F., Passos, H., & Coutinho, J. A. P. (2023). Metal biosorption onto non-living algae: A critical review on metal recovery from wastewater. *Green Chemistry*, 25, 5775–5798. <https://doi.org/10.1039/D3GC01993D>
- Chen, Z., Osman, A. I., Rooney, D. W., Oh, W. D., & Yap, P. S. (2023). Remediation of heavy metals in polluted water by immobilized algae: Current applications and future perspectives. *Sustainability*, 15(6), 5128. <https://doi.org/10.3390/su15065128>
- De-Bashan, L., Bashan, Y., Moreno, M., Lebsky, V., Bustillos, J. (2002). Increased pigment and lipid content, lipid variety, and cell and population size of the microalgae *Chlorella* spp. when co-immobilized in alginate beads with the microalgae-growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*. *Canadian Journal of Microbiology*, 48(6), 514–521. <https://doi.org/10.1139/w02-051>
- De-Bashan, L., Magallon, P., Antoun, H., Bashan, Y. (2008). Role of glutamate dehydrogenase and glutamine synthetase in *Chlorella vulgaris* during assimilation of ammonium when jointly immobilized with the microalgae-growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*. *Journal of Phycology*, 44(5), 1188–1196. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2008.00572.x>
- Emon, F. J., Rohani, M. F., Sumaiya, N., Jannat, M. F. T., Akter, Y., Shahjahan, M., Abdul Kari, Z., Tahiluddin, A. B., & Goh, K. W. (2023). Bioaccumulation and bioremediation of heavy metals in fishes—A review. *Toxics*, 11(6), 510. <https://doi.org/10.3390/toxics11060510>
- Fal, S., Smouni, A., & El Arroussi, H. (2023). Integrated microalgae-based biorefinery for wastewater treatment, industrial CO₂ sequestration and microalgal biomass valorization: A circular bioeconomy approach. *Environmental Advances*, 12, 100365. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100365>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gobierno de Entre Ríos. (1991). Ley Provincial N.º 6260/91 Prevención y Control de la Contaminación por parte de las Industrias y Decreto Reglamentario N.º 5837 M.B.S.C. y E. Publicada en el Boletín Oficial el 9 de noviembre de 1978. Decreto N.º 5837 M.B.S.C y E. – Publicado en el Boletín Oficial el 26 de diciembre de 1991. Código de Aguas. Paraná, Argentina. <https://portal.entrerios.gov.ar/desarrolloeconomico/industria/ps/ley/3644>
- Gobierno de Entre Ríos. (2009). Decreto Reglamentario N.º 4977/09 de la Ley 6260. Paraná, Argentina. <https://portal.entrerios.gov.ar/desarrolloeconomico/ambiente/ps/impactoambiental/5334>

- Kharel, H. L., Shrestha, I., Tan, M., & Selvaratnam, T. (2023). Removal of cadmium and lead from synthetic wastewater using *Galdieria sulphuraria*. *Environments*, 10(10), 174. <https://doi.org/10.3390/environments10100174>
- Kollmen, J., Stiefelmaier, J., Mofrad, R., & Strieth, D. (2023). Cultivation of cyanobacteria on sustainable dried *Luffa cylindrica*. *Phycology*, 3(4), 472–483. <https://doi.org/10.3390/phycolgy3040032>
- Li, H., Sun, H., Wang, J., Ma, X., & Wei, Q. (2024). Process optimization of Cd²⁺ removal with *Tetradismus obliquus*-immobilized algal beads. *Biochemical Engineering Journal*, 207, 109336. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2024.109336>
- Mazmanci, M. A., & Ünyayar, A. (2005). Decolourisation of Reactive Black 5 by *Funalia trogii* immobilised on *Luffa cylindrica* sponge. *Process Biochemistry*, 40(1), 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.007>
- Musah, B. I., Xu, Y., Liang, C., & Peng, L. (2022). Biosorption of chromium (VI), iron (II), copper (II), and nickel (II) ions onto alkaline modified *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* in binary systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 62514–62536. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19725-7>
- Nabizadeh, R., Naddafi, K., Mesdaghinia, A., & Nafez, A. H. (2008). Feasibility study of organic matter and ammonium removal using loofa sponge as a supporting medium in an aerated submerged fixed-film reactor (ASFFR). *Electronic Journal of Biotechnology*, 11(4). <https://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/v11n4-8>
- Simonič, M. (2024). Algae modified alginate beads for improved Cd(II) removal from aqueous solutions. *Sustainability*, 16(18), 8174. <https://doi.org/10.3390/su16188174>
- Tanmoy, D. S., & LeFevre, G. H. (2024). Development of composite alginate bead media with encapsulated sorptive materials and microorganisms to bioaugment green stormwater infrastructure. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 10, 1890–1907. <https://doi.org/10.1039/D4EW00289J>
- Tattibayeva, Z., Tazhibayeva, S., Kujawski, W., Zayadan, B., & Musabekov, K. (2022). Peculiarities of adsorption of Cr(VI) ions on the surface of *Chlorella vulgaris* ZBS1 algae cells. *Heliyon*, 8(9), e10468. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10468>
- Wang, P., Li, Z., Bai, J., Lang, Y., & Hu, H. (2016). Optimization of microalgal bead preparation with *Scenedesmus obliquus* for both nutrient removal and lipid production. *Ecological Engineering*, 92, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.04.009>
- Waqar, R., Kaleem, M., Iqbal, J., Minhas, L. A., Haris, M., Chalgham, W., Ahmad, A., & Mumtaz, A. S. (2023). Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of lead and cadmium from aqueous solution using *Scenedesmus* sp. *Sustainability*, 15(7), 6024. <https://doi.org/10.3390/su15076024>
- Wei, Q., Sun, H., Qi, H., Wang, C., Yang, G., & Ma, X. (2025). Enhancement of *Tetradismus obliquus* adsorption for heavy metals through lysine addition: Optimization and competitive study. *Water*, 17(7), 935. <https://doi.org/10.3390/w17070935>
- Wu, X., Nawaz, S., Li, Y., et al. (2024). Environmental health hazards of untreated livestock wastewater: Potential risks and future perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 24745–24767. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32853-6>
- Xu, W., Zhang, X., Zhang, G., & Zhang, X. (2025). Removal of TP, COD, and NH₄⁺-N in simulated slaughtering wastewater by two kinds of immobilized microalgal spheres. *Water*, 17(2), 179. <https://doi.org/10.3390/w17020179>

- Yu, B. S., Pyo, S., Lee, J., & Han, K. (2024). Microalgae: A multifaceted catalyst for sustainable solutions in renewable energy, food security, and environmental management. *Microbial Cell Factories*, 23, 308. <https://doi.org/10.1186/s12934-024-02588-7>
- Zeng, Y., Chen, X., Zhu, J., Long, D., Jian, Y., Tan, Q., & Wang, H. (2024). Effects of Cu(II) on the growth of *Chlorella vulgaris* and its removal efficiency of pollutants in synthetic piggery digestate. *Toxics*, 12(1), 56. <https://doi.org/10.3390/toxics12010056>
- Zhao, M., Wang, D., Fan, Z., Lu, J., Li, Y., Zhang, Y., Lv, M., Sun, M., & Wang, W. (2025). Algae biomass hydrogels for enhanced removal of heavy metal ions. *Gels*, 11(3), 150. <https://doi.org/10.3390/gels11030150>

PID 8156

Denominación del Proyecto:

Remoción y recuperación de metales pesados presentes en efluente tipo ganadero mediante el uso de microalgas inmovilizadas con perlas de alginato de sodio y esponja vegetal.

Unidad de ejecución

Universidad Nacional de Entre Ríos

Dependencia

Facultad de Ciencias de la Alimentación

Cátedra, Área o disciplina científica

Laboratorio LAMAS, Departamentos de Ciencias de los Alimentos, Fisicoquímica y Matemática.

Contacto: evelin.carlier@uner.edu.ar

Integrantes del proyecto

Director /a

Evelin Carlier

Integrantes internos/docentes UNER:

Luz Marina Zapata; Guillermo Andres Markiewicz; Gina Fiorela Vezzosi Zoto; Melina Abril Urbani

Colaborador/es: Tomas Martinez; Gianella Itati Dalzotto

Becarias/os vinculadas al PID: Bruno Sofía; Invernizzi Rodriguez, Victoria

Fecha de inicio y finalización efectivas

01/09/2023 y 31/08/2025

Aprobación del Informe Final mediante resolución C.S. N° 110/26 (02/07/2026)