

PREPARACIÓN DE BIOCHAR Y CARBÓN ACTIVO A PARTIR DE ALGAS INVASORAS SARGAZO PARA REDUCIR LA PRESENCIA DE CLORDECONA EN SUELOS CONTAMINADOS

Revista de ingeniería química ambiental 9 (2021) - 105280
Sitio web del periódico: www.elsevier.com/locate/jece

Ronald Ranguin, Matthieu Delannoy, Christelle Yacou, Corine Jean-Marius, Cyril Feidt, Guido Rychen, Sarra Gaspard.
Editor: Yunho Lee

Resumen

Este trabajo tiene como objetivo valorizar una macroalga parda invasiva, el sargazo (compuesta por dos especies *Sargassum fluitans* y *Sargassum natans*), mediante la producción de biocarbón (BC) y carbón activo (CA). Estos últimos nueve años, su aparición frecuente y masiva en las costas del Caribe, Florida y el Golfo de México, ha desencadenado problemas de salud humana e impactado negativamente la economía local, la ecología y el medio ambiente. En este artículo, se desarrollaron BC y CA para estudiar la reducción de la presencia de clordecona (CLD) en suelos artificiales y tropicales contaminados. Este enfoque innovador se propuso para limitar la presencia de CLD accesible a la vida silvestre y al ganado en libertad. Los BC se prepararon por pirólisis a 700°C, mientras que los CA por activación química o física. Mediante una caracterización textural, se demostró que se obtienen con éxito estructuras bimodales, con micro y mesoporos, y con diferentes volúmenes superficiales y de porosidad elevada. Finalmente, las pruebas de presencia en el medio ambiente han comprobado diversas capacidades del BC o del CA para secuestrar significativamente CLD de suelos artificiales contaminados y de un nitisol natural. En especial, los BC preparados con un tiempo de pirólisis de 3 horas exhiben las propiedades de porosidad más altas y son los mejores candidatos para secuestrar CLD de manera eficiente en muestras de suelo.

Introducción

Desde 2011, en las islas de Guadalupe (Antillas francesas) y otras islas del Caribe, se acumulan regularmente toneladas de sargazo pelágico (*Sargassum natans* y *Sargassum fluitans*, un complejo de dos especies de macroalgas pardas flotantes) [1]. Es muy probable que estos eventos sean consecuencia del calentamiento global y de las actividades antropogénicas. Por ejemplo, Guadalupe enfrentó en 2019 una de las peores arribazones cuando las algas se acumularon dramáticamente en las playas de la costa de barlovento. El sargazo en descomposición produce sulfuro de hidrógeno y gas amoníaco, que son peligrosos para la salud e impactan de forma indirecta al turismo, la pesca y las actividades recreativas [2,3].

Actualmente en el Caribe, existe una tendencia creciente a transformar este sargazo en un material de valor agregado. Aquí proponemos utilizar este recurso local y de alta disponibilidad para producir biochar (BC) y carbón activo (AC), ayudando así a resolver el problema ambiental de la contaminación del suelo por clordecona (CLD) [4–6].

De hecho, la CLD se ha utilizado durante más de dos décadas (de 1972 a 1993) en las Antillas francesas, África y otros países de América Central y del Sur, para tratar las plantaciones de plátano contra el gorgojo *Cosmopolites sordidus* [7]. La toxicidad del CDL es reconocida desde 1975, pero no se identificó como un contaminante orgánico persistente hasta mayo de 2009. Desde entonces forma parte de la Convención de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. Esta molécula tiene un alto peso molecular (490.64 g mol⁻¹), muy baja solubilidad en agua (2.7 mg L⁻¹ a 25 °C), fuerte afinidad por los compuestos orgánicos (log Kow 4 ,5) y alta estabilidad debido a su estructura clorada [8, 9]. Como resultado, la CLD puede unirse fácilmente a las partículas del suelo, se han encontrado residuos en las capas de sedimentos, así como en varios organismos vivos (humanos, animales y plantas) de las áreas terrestres y costeras [10].

Desafortunadamente, la presencia de CLD en las aguas, suelos y sedimentos de las áreas de producción de plátano persistirá durante un período de al menos varias décadas y hasta siete siglos (para los andosoles más contaminados) [11]. En este trabajo, se ha estudiado el desarrollo de BC y CA derivados del sargazo para proponer una oportunidad eco-responsable de “recuperación de residuos de biomasa” junto a una estrategia innovadora para limitar la presencia de CLD accesible a la vida silvestre y animal.

Producimos y caracterizamos BC y CA con diferentes propiedades texturales y físico-químicas, para evaluar su potencial de secuestro de CLD en suelos artificiales y naturales. Hasta ahora, los estudios anteriores se centraban en el uso de BC para limitar la transferencia de contaminantes [12-14], para mejorar la retención de agua del suelo [15], para actividades microbianas [16] o para limitar la volatilidad de los compuestos de nitrógeno necesarios para el crecimiento de las plantas [17, 18]; pocos han examinado la posibilidad de utilizar el BC para prevenir la transferencia de contaminantes al ganado. Trabajos recientes [19-21] han reportado el gran potencial de CA y BC para secuestrar CLD presente en suelo antillano.

En nuestro trabajo anterior, la enmienda de Nitisol con CA lignocelulósicas, como cáscara de coco o madera de roble, dio como resultado reducciones significativas en la presencia de CLD [21]. Sin embargo, actualmente no se dispone de ningún estudio sobre secuestro con BC o CA derivados del sargazo.

Materiales y método

El sargazo puro se cosechó a lo largo de la costa de Guadalupe en julio de 2017. Las muestras primero se secaron a temperatura ambiente y luego en un horno a 105 °C durante 48 h para eliminar la humedad. En seguida fueron trituradas y finalmente tamizadas según sus diferentes tamaños [22]. La fracción que contenía un tamaño de partícula que oscilaba entre 0,4 y 1 mm fue seleccionada como base para producir carbón activo y biocarbón. En este trabajo se obtuvo biocarbón a partir de la pirólisis del sargazo. El carbón activo se obtuvo por activación física de biocarbón o por activación química [22].

Las muestras de biocarbón (BC) obtenidas fueron etiquetadas como BioSarg 1 h y BioSarg 3 h, según el tiempo de pirólisis que se les aplicó. Los carbones activos (CA) se denominaron SargCO, SargH₂O, SargCO₂/H₂O y SargP0.5 según el proceso de activación utilizado.

En este estudio evaluamos la eficiencia de secuestro de CLD de cada BC o CA de sargazo mediante pruebas de presencia que permiten determinar la parte de CLD que puede ser transferida a la fauna o a la biota. Estas pruebas fueron aplicadas primero a suelos artificiales para seleccionar el sargazo BC o CA más efectivo. En segundo lugar, se testaron los BC de sargazo más efectivos en un nitisol de las Indias Occidentales contaminado con CLD.

Impacto de las características de los carbones activos y los biochar de sargazo en el secuestro de CLD

El estudio revela que un BC (BioSarg 3 h) es capaz de secuestrar CLD de manera efectiva, ya sea en suelos artificiales de la OCDE o en nitisol contaminado con CLD. Al contrario de resultados previos obtenidos con lignocelulósicos, en los cuales los BC no mostraron un fuerte potencial de retención [21], el 3h BioSarg utilizado en este estudio es un candidato viable para este propósito. De hecho, el BC se prepara de manera eco-responsable con una sola etapa de pirólisis, y aunque la muestra debe lavarse de forma efectiva, esto permitiría obtenerlo a escala industrial con un costo de preparación inferior al de una activación física o química.

Estas capacidades de retención se pueden explicar por diversas características interesantes del BioSarg 3h en comparación con otras muestras. De hecho, sus características de textura, como la superficie BET, el volumen total de poros, el volumen de micro y mesoporos, o incluso el diámetro medio de los poros, son las más altas de todas las muestras BC y AC [21,59]. Estas características fisicoquímicas son bien conocidas por desempeñar un papel importante en el secuestro de plaguicidas orgánicos [21]. La reducción en presencia de CLD es mucho más importante que los resultados obtenidos con las muestras de SargP0.5 y SargCO₂ que también presentaban altos potenciales.

Las propiedades texturales, como el volumen de microporos y mesoporos, también parecen desempeñar un papel en esta reducción: la muestra denominada SargCO₂ tenía el área de superficie más alta con 968 m².g⁻¹, pero no permitió la retención de CLD en este estudio. Esto puede estar relacionado a su muy baja cantidad de microporos capaces de atrapar CLD. Por otro lado, en comparación con las otras matrices, BioSarg 3h tiene una alta proporción de microporosidad y mesoporosidad. Una observación similar ya se había realizado previamente en otro conjunto de BC y CA [21, 59].

Por otro lado, el SargP0.5, que contiene microporos en una cantidad ligeramente menor que el BioSarg 3h, no retiene significativamente CLD. Incluso con una superficie muy pequeña y un volumen de microporos bajo, el SargH₂O permite una reducción del 32% de la presencia de CLD, lo que demuestra que la característica textural no es el único factor de retención de CLD por parte del material carbónico. Los grupos químicos de las muestras de carbono también pueden desempeñar un papel en la reducción de la presencia de CLD en el suelo.

De hecho, se sabe que la composición química de la superficie tiene su importancia en la adsorción de pesticidas clorados en agua [60,61], ejemplo que no ha sido analizado en este trabajo, ya que aquí se elimina CLD de la tierra y no del agua. Aunque en este trabajo se realizaron varias caracterizaciones de superficies, no fue posible en esta etapa sacar conclusiones sobre la relación entre la composición química de la superficie y la presencia de CLD.

Los resultados sugieren que solo se puede esperar una reducción significativa en la presencia ambiental de CLD cuando el material condensado es altamente poroso, pero también existen otros factores. Se debe investigar más sobre la influencia de la química del carbono, como la polaridad del grupo superficial y el carácter ácido-base en función de las características del suelo como su pH, contenido de humedad, etc.

Conclusiones

Este estudio reveló que la pirólisis del sargazo puede producir materiales condensados con altos niveles de porosidad. En especial, el BioSarg 3h (proceso de sargazo pirolizado durante 3h) obtuvo tanto el volumen total de poros más alto como una de las mejores áreas de superficie BET. Por lo tanto, este biocarbón parece ser el mejor candidato para secuestrar de manera eficiente la clordecona de las muestras de suelo, lo que sugiere que las propiedades texturales de los materiales tienen importancia. Este resultado muy prometedor indica que un uso más amplio de este biocarbón, con costo de producción reducido y un proceso de preparación fácil, podría contribuir a una fuerte limitación de la transferencia de clordecona a la cadena alimentaria. Se están realizando trabajos adicionales (por ejemplo, sobre la influencia del pH del suelo, los efectos de la carga de clordecona en los suelos, los tiempos de contacto, etc.) para comprender mejor los resultados obtenidos. En general, estos resultados pueden considerarse un primer paso importante hacia más estudios sobre biodisponibilidad, destinados a investigar la transferencia de clordecona presente en suelos contaminados a plantas y animales.

Declaración de Conflicto de Intereses

Los autores declaran no tener intereses financieros concurrentes o relaciones personales conocidas que puedan influir en el trabajo informado en este artículo.

Agradecimientos

Nos gustaría agradecer a Harry Archimède (INRA Antilles-Guyane) por iniciar la colaboración entre la Universidad de las Antillas, el Laboratorio COVACHIMM2E y la Universidad de Lorraine-INRA, URAFPA. También agradecemos a Sandra Roche por su participación en el soporte técnico. Las becas postdoctorales y de doctorado fueron proporcionadas por la Región Guadalupe-FEDER 2014-2020. Agradecemos el apoyo financiero del convenio PNAC3-PITE nro. DRR-2015-02) y ANR (ANR-16CE210008-01).

Bibliografía

- [1] P. Maréchal, C. Hellio, C. Hu, A simple, fast, and reliable method to predict *Sargassum* washing ashore in the Lesser Antilles, *Remote Sens. Appl. Soc. Environ.* 5 (2017) 54–63, <https://doi.org/10.1016/j.rsase.2017.01.001>.
- [2] K. Britton-Simmons, Direct and indirect effects of the introduced alga *Sargassum muticum* on benthic, subtidal communities of Washington State, USA, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 277 (2004) 61–78, <https://doi.org/10.3354/meps277061>.
- [3] C. Louime, J. Fortune, G. Gervais, *Sargassum* invasion of coastal environments: a growing concern, *Am. J. Environ. Sci.* 13 (2017) 58–64, <https://doi.org/10.3844/ajessp.2017.58.64>.
- [4] B. Gavio, M.N. Rincon-Díaz, A. Santos-Martínez, Cantidades masivas de *Sargassum pelagicos* en las costas de San Andrés Isla, Caribe suroccidental, *Acta Biol. Colomb.* 20 (2015) 239–241, <https://doi.org/10.15446/abc.v20n1.46109>.
- [5] V. Smetacek, A. Zingone, Green and golden seaweed tides on the rise, *Nature* 504 (2013) 84–88, <https://doi.org/10.1038/nature12860>.
- [6] M. Wang, C. Hu, Predicting *Sargassum* blooms in the Caribbean sea from MODIS observations, *Geophys. Res. Lett.* 44 (2017) 3265–3273, <https://doi.org/10.1002/2017GL072932>.
- [7] Y.-M. Cabidoche, R. Achard, P. Cattani, C. Clermont-Dauphin, F. Massat, J. Sansoulet, Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residue, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1697–1705, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.015>.
- [8] E.E. Kenaga, Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 4 (1980) 26–38, [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(80\)90005-6](https://doi.org/10.1016/0147-6513(80)90005-6).
- [9] P.H. Howard, *Handbook of environmental degradation rates*, CRC Press, 1991.
- [10] S. Coat, D. Monti, P. Legendre, C. Bouchon, F. Massat, G. Lepoint, Organochlorine pollution in tropical rivers (Guadeloupe): Role of ecological factors in food web bioaccumulation, *Environ. Pollut.* 159 (2011) 1692–1701, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.036>.
- [11] Y.-M. Cabidoche, M. Lesueur-Jannoyer, Contamination of harvested organs in root crops grown on chlordecone-polluted soils, *Pedosphere* 22 (2012) 562–571, [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(12\)60041-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60041-1).
- [12] Y. Yue, C. Shen, Y. Ge, Biochar accelerates the removal of tetracyclines and their intermediates by altering soil properties, *J. Hazard. Mater.* 380 (2019), 120821.
- [13] L. Xiang, H. Sheng, C. Gu, R.-G. Marc, Y. Wang, Y. Bian, X. Jiang, F. Wang, Biochar combined with compost to reduce the mobility, bioavailability and plant uptake of 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether in soil, *J. Hazard. Mater.* 374 (2019) 341–348, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.048>.
- [14] X. You, H. Jiang, M. Zhao, F. Suo, C. Zhang, H. Zheng, K. Sun, G. Zhang, F. Li, Y. Li, Biochar reduced Chinese chive (*Allium tuberosum*) uptake and dissipation of thiamethoxam in an agricultural soil, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020), 121749, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.12.1749>.
- [15] K. Karhu, T. Mattila, I. Bergström, K. Regina, Agriculture, ecosystems and environment biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study, *Agric. Ecosyst. Environ.* 140 (2011) 309–313, <https://doi.org/10.1016/j.agee.2010.12.005>.
- [16] Y.-P. Yang, X.-J. Tang, H.-M. Zhang, W.-D. Cheng, G.-L. Duan, Y.-G. Zhu, The characterization of arsenic biotransformation microbes in paddy soil after straw biochar and straw amendments, *J. Hazard. Mater.* 391 (2020), 122200, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122200>.
- [17] B. Mandal, H. Bhattacharjee, N. Mittal, H. Sah, P. Balabathula, L.A. Thoma, G. C. Wood, Core-shell-type lipid-polymer hybrid nanoparticles as a drug delivery platform, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 9 (2013) 474–491, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2012.11.010>.
- [18] S. Mandal, R. Thangarajan, N.S. Bolan, B. Sarkar, N. Khan, Y.S. Ok, R. Naidu, Biochar-induced concomitant decrease in ammonia volatilization and increase in nitrogen use efficiency by wheat, in: *Biochars Multifunctional Role as a Novel Technology in the Agricultural, Environmental, and Industrial Sectors.*, 2016, pp. 73–89. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515004324>.
- [19] S. Yehya, M. Delannoy, A. Fournier, M. Baroudi, G. Rychen, C. Feidt, Activated carbon, a useful medium to bind chlordecone in soil and limit its transfer to growing goat kids, *PLOS One* 12 (2017), e0179548, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179548>.
- [20] M. Delannoy, D. Techer, S. Yehya, A. Razafitianamaharavo, F. Amutova, A. Fournier, M. Baroudi, E. Montarges-Pelletier, G. Rychen, C. Feidt, Evaluation of two contrasted activated carbon-based sequestration strategies to reduce soil-bound chlordecone bioavailability in piglets, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019), <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06494-z>.

- [21] R. Ranguin, C. Jean-Marius, C. Yacou, S. Gaspard, C. Feidt, G. Rychen, M. Delannoy, Reduction of chlordecone environmental availability by soil amendment of biochars and activated carbons from lignocellulosic biomass, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 41093–41104, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07366-2>.
- [22] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 1029–1039, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.133>.
- [59] M. Delannoy, S. Yehya, D. Techer, A. Razafitianamaharavo, A. Richard, G. Caria, M. Baroudi, E. Montarg`es-Pelletier, G. Rychen, C. Feidt, Amendment of soil by biochars and activated carbons to reduce chlordecone bioavailability in piglets, *Chemosphere* 210 (2018) 486–494, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.181>.
- [60] A. Durimel, S. Altenor, R. Miranda-Quintana, P. Couespel Du Mesnil, U. Jauregui-Haza, R. Gadiou, S. Gaspard, pH dependence of chlordecone adsorption on activated carbons and role of adsorbent physico-chemical properties, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 239–249, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.036>. [61] A. Durimel, N. Passé-Coutrin, C. Jean-Marius, R. Gadiou, C. Enriquez-Victorero, D. Hernández-Valdés, U. Jauregui-Haza, S. Gaspard, Role of acidic sites in beta-hexachlorocyclohexane (β -HCH) adsorption by activated carbons: molecular modelling and adsorption–desorption studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 85153–85164.