



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
FACULTADE DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

**Estudio físico-químico de eliminación de Fe^{+2} mediante
el empleo de biomasa procedente del alga *Fucus*
*vesiculosus***

**Estudo físico-químico de eliminación de Fe^{+2} mediante
o emprego de biomasa procedente da alga *Fucus*
*vesiculosus***

**Physico-chemical elimination of Fe^{+2} by biomass from
the alga *Fucus vesiculosus***

**Directores: José Luis Barriada Pereira
Teresa Vilariño Barreiro**

JORGE LAMELO FERNÁNDEZ
Curso: 2018/2019 – Convocatoria: junio

ÍNDICE

RESUMEN	4
CASTELLANO	4
GALEGO	5
ENGLISH	6
OBJETIVOS	7
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	8
VARIABLES QUE AFECTAN AL PROCESO DE ADSORCIÓN	10
<i>Influencia del pH</i>	10
<i>Influencia del tiempo</i>	11
<i>Influencia de la fuerza iónica</i>	11
<i>Influencia de la temperatura</i>	11
ISOTERMA DE LANGMUIR	12
MODELOS CINÉTICOS	14
PARTE EXPERIMENTAL	16
PRETRATAMIENTO DEL BIOADSORBENTE	16
DETERMINACIÓN Fe^{+2} EN EL MEDIO	16
DEPENDENCIA DE LA ADSORCIÓN CON EL PH	18
ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN	19
ISOTERMA DE ADSORCIÓN	20
CICLOS ADSORCIÓN-DESORCIÓN	21
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
DEPENDENCIA DE LA ADSORCIÓN CON EL PH	22
ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN	23
ISOTERMA DE ADSORCIÓN	30
CICLOS ADSORCIÓN-DESORCIÓN	32
CONCLUSIONES	36
CASTELLANO	36
CONCLUSIÓNS	37
GALEGO	37
CONCLUSIONS	38
ENGLISH	38
CRONOGRAMA	39

BIBLIOGRAFÍA41

RESUMEN

CASTELLANO

En el siguiente trabajo de fin de grado se realiza un estudio experimental de la capacidad de adsorción del alga marina *Fucus vesiculosus*, seleccionada debido a su bajo coste y abundancia en la naturaleza. El adsorbato de estudio es el ion Fe^{+2} , modelo de catión divalente elegido por su baja toxicidad. Durante la parte experimental se estudia el proceso de adsorción para distintas condiciones de trabajo. Se analiza la capacidad de adsorción en función del pH; en el que se obtiene mínima adsorción a valores de pH bajos, y precipitación del adsorbato como especie neutra a valores de pH altos.

Se determinan las cinéticas de adsorción para distintas concentraciones iniciales de Fe^{+2} . El equilibrio de adsorción se alcanza en torno a los 20-40 minutos para las distintas cinéticas estudiadas.

En función de las condiciones determinadas que optimizan la adsorción, se realiza un ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir. Se ha obtenido una adsorción, para el sistema definido, superior a 30 mg Fe^{+2} /g alga.

Se realiza un estudio de la evolución de las capacidades de adsorción y desorción del adsorbente sometiéndolo a sucesivos ciclos de adsorción-desorción. Se obtiene alrededor de un 20% menos de adsorción tras cada ciclo. Mientras que la eficiencia de desorción tras cada adsorción es del 75%.

Palabras clave: bioadsorción, *Fucus vesiculosus*, Fe^{+2} , desorción, isoterma de Langmuir, cinética de adsorción.

GALEGO

No seguinte traballo de fin de grao realízase un estudo experimental sobre a capacidade de adsorción da alga mariña *Fucus vesiculosus*, seleccionada debido ao seu baixo custo e a súa abundancia na natureza. O adsorbato de estudo é Fe^{+2} , modelo de catión divalente elixido pola súa baixa toxicidade. Durante a experimentación, se estuda o proceso de adsorción para diferentes condicións de traballo. Realízase unha análise da adsorción en función do pH, onde se obtivo mínima adsorción a valores de pH baixos, e precipitación do adsorbato en forma de especie neutra a valores de pH altos.

Determináanse as cinéticas de adsorción para diferentes concentracións iniciais de Fe^{+2} . O equilibrio de adsorción acádase en torno aos 20-40 minutos para as distintas cinéticas estudadas.

En función das condicións determinadas que optimizan a adsorción, axústanse os datos experimentais ao modelo de isoterma de Langmuir. Obtívose unha adsorción, para o sistema definido, superior a 30 mg Fe^{+2} /g alga.

Realízase un estudo da evolución das capacidades de adsorción e desorción do adsorbente someténdoo a sucesivos ciclos de adsorción-desorción. Obtívose ao redor dun 20% menos de adsorción tras cada ciclo. Aínda que a eficiencia de desorción despois de cada adsorción é do 75%.

Palabras chave: bioadsorción, *Fucus vesiculosus*, Fe^{+2} , desorción, isoterma de Langmuir, cinética de adsorción.

ENGLISH

An experimental study of the adsorption capacity of seaweed *Fucus vesiculosus* is carried out in the following end of degree work. The low cost and the high availability are the main reasons of the choice of this alga as a biosorbent. Considering its low toxicity, Fe^{+2} ion is selected as the adsorbate, that may be considered a possible model of any divalent cation.

The adsorption process is studied in different experimental conditions. The analysis of the pH dependence shows minimal adsorption at low pHs and precipitation of neutral species at high pHs. Likewise, the studies of the adsorption kinetics at different initial concentrations of Fe^{+2} concentrations report that the equilibrium is reached in 20-40 minutes.

Once the optimal experimental conditions are stated, data are fitted according to the Langmuir isotherm. An adsorption larger than 30 mg Fe^{+2} /g alga is obtained.

Finally, the elimination and regeneration capacity of the bioadsorbent is analysed by successive adsorption-desorption cycles. The adsorption is found to decrease around 20% after each cycle. Besides, the desorption efficiency is about 75%.

Keywords: adsorption, *Fucus vesiculosus*, Fe^{+2} , desorption, Langmuir isotherm, adsorption kinetic.

OBJETIVOS

- ❖ Estudio de la capacidad de bioadsorción del ion Fe^{+2} en disolución acuosa por el alga *Fucus vesiculosus* en función del pH.
- ❖ Estudio de la cinética de adsorción entre el catión metálico y el alga.
- ❖ Determinación de las condiciones experimentales que optimizan el fenómeno de adsorción.
- ❖ Determinación de los parámetros que caracterizan el equilibrio de adsorción de acuerdo con el modelo de la isoterma de Langmuir.
- ❖ Estudio del proceso de desorción y la eficiencia de regeneración del bioadsorbente para ciclos consecutivos de adsorción-desorción.

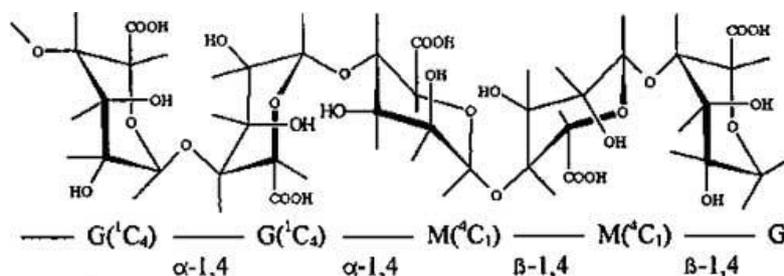
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

El método seleccionado en este trabajo para la eliminación de cationes metálicos es mediante el proceso físico-químico de adsorción. La adsorción se define como la eliminación de un contaminante (adsorbato) a través del contacto con la superficie sólida de un adsorbente.

Tres tipos de factores son los que influyen de forma más notable sobre el fenómeno de adsorción; propiedades del ion o compuesto contaminante (tamaño, carga, etc.), magnitud de las variables del sistema de interacción entre el contaminante y el alga (pH, temperatura, fuerza iónica y tiempo de interacción) y propiedades del bioadsorbente (naturaleza, estructura química, tamaño, grupos funcionales, etc.) (1, 2).

En este trabajo se utiliza como bioadsorbente el alga parda *Fucus vesiculosus*. Esta alga ha sido seleccionada como bioadsorbente para el siguiente trabajo como motivo de su abundancia en la naturaleza y su bajo coste, además de que las algas presentan de forma general gran afinidad por los iones metálicos (3). Las algas pardas presentan un esqueleto conformado por celulosa y una pared celular de elevada concentración de ácido algínico o alginato. El ácido algínico, en algunas ocasiones, equivale hasta casi la mitad del peso del alga seca. Las cadenas de alginato están compuestas por la unión de ácido manurónico (M) y ácido gulurónico (G) (Figura 1) (1, 4, 5).

Figura 1: Cadena ácido algínico. www.iroalginate.com



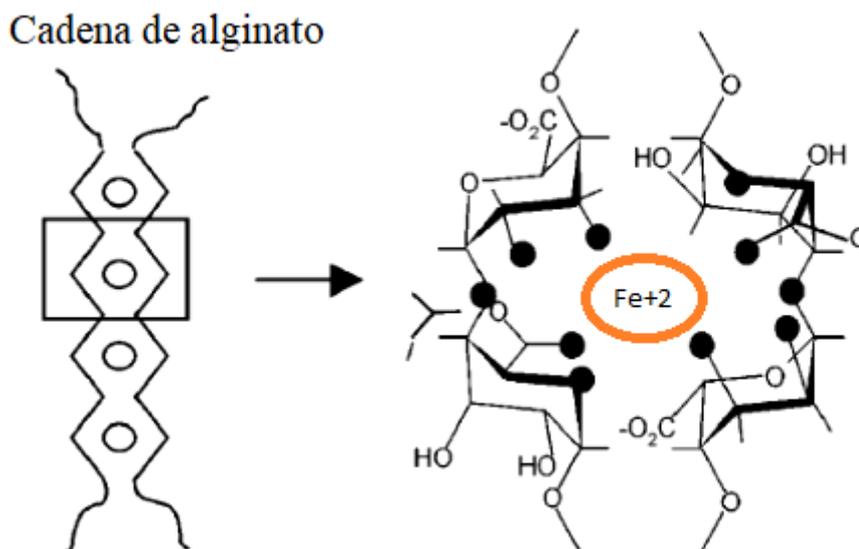
En las algas pardas la unión del ion metálico se origina mediante los grupos ácidos (ácidos carboxílicos presentes en el ácido manurónico y ácido gulurónico que conforman el ácido algínico, Figura 1), los cuales al encontrarse desprotonados presentan interacciones

electrostáticas con las cargas positivas de los cationes metálicos (4). El pKa del ácido algínico es de $pK_a=3,42-3,74$ (6).

El adsorbato de estudio es el catión de hierro divalente. El Fe^{+2} es un ion perteneciente al grupo de los metales de transición, este catión se oxida fácilmente a Fe^{+3} en contacto con el oxígeno del ambiente. Se ha seleccionado el Fe^{+2} como adsorbato; ya que, a pesar de ser ligeramente tóxico, la inhalación de polvo que contenga hierro u óxidos de hierro puede afectar a las funciones pulmonares (7), se emplea como modelo de catión divalente para explicar el fenómeno de adsorción.

La adsorción de cationes divalentes mediante este tipo de biomasa se debe a un mecanismo de interacción físico-químico que se puede explicar mediante el modelo denominado “caja de huevos”. Este modelo afirma que los cationes divalentes se enlazan, mediante interacciones electrostáticas, con dos grupos ácidos presentes en una configuración “zig-zag” entre dos cadenas de ácido gulurónico, ácido estructural del ácido algínico (8). La estructura de la “caja de huevos” se muestra en la siguiente figura.

Figura 2: Representación modelo “caja de huevos”.



El proceso físico-químico de adsorción depende de una serie de variables que se mencionan a continuación.

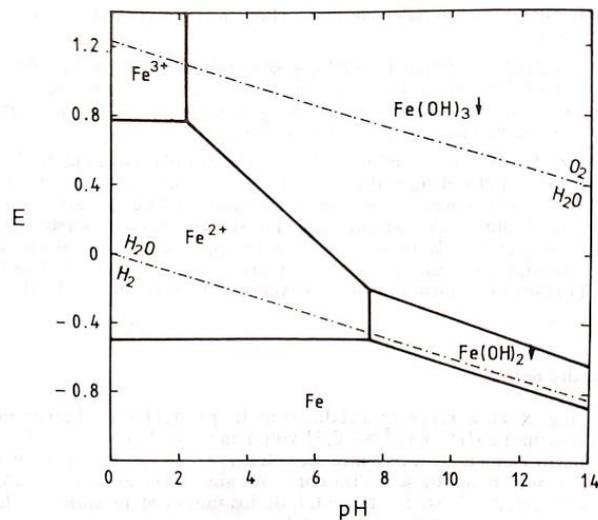
VARIABLES QUE AFECTAN AL PROCESO DE ADSORCIÓN

INFLUENCIA DEL PH

El pH es un factor clave en el proceso de bioadsorción. Dependiendo de éste, los grupos ácidos que participan en el enlace con el catión pueden encontrarse protonados o desprotonados. La protonación de los grupos ácidos conlleva que no se establezcan interacciones electrostáticas entre adsorbato y adsorbente, reduciendo así la capacidad de adsorción. De esta manera, cuanto más alto sea el pH, mayor tendencia presentan los grupos ácidos a encontrarse desprotonados, y el proceso de adsorción será por lo tanto de mayor magnitud. En el diagrama de especiación del catión Fe^{2+} (Figura 3) se puede observar que si el valor del pH es muy alto, el Fe^{2+} precipita en forma de especie neutra (Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3), lo que ocasiona que sea inviable que se establezcan interacciones electrostáticas con los grupos ácidos desprotonados, imposibilitando la adsorción (9).

Se observa que el efecto del pH es doble; por un lado, éste afecta a la protonación del bioadsorbente, y por otro lado a la especiación del adsorbato, lo cual hace necesario determinar un valor adecuado para ambas situaciones.

Figura 3: Diagrama de especiación del hierro (10)



INFLUENCIA DEL TIEMPO

La capacidad de adsorción depende del tiempo de contacto entre el catión y el alga. En función de la naturaleza de los componentes que participan en la adsorción, va a variar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. El tiempo para que el proceso de adsorción sea el óptimo posible depende de otros factores del medio como la cantidad de reactivos frente a la de productos, la viscosidad, la temperatura o la fuerza iónica. Generalmente, la adsorción de cationes metálicos mediante algas presenta tiempos de cinética cortos, de pocas horas (1, 11, 12).

INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA

La fuerza iónica puede afectar de distintas formas sobre la capacidad de adsorción. Una de ellas es que cuanto menor es la fuerza iónica, menor es la concentración de iones en el medio; por lo que el proceso de adsorción del catión metálico es mayor. Esto se debe a que, al haber menor concentración de iones en el medio, la competencia con el adsorbato de interés por los sitios de enlace es mucho menor. La fuerza iónica también afecta al equilibrio de reacción entre adsorbato y adsorbente, ya que la actividad de las diversas sustancias que participan en la reacción de adsorción depende del coeficiente de actividad, que a su vez varía con la fuerza iónica. Por otro lado, la presencia de sales en el medio puede generar por parte del catión de estudio la formación de complejos, lo que produce una reducción en la capacidad del catión para unirse al adsorbente (5).

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La temperatura es una variable que afecta al proceso de adsorción de forma irregular y en ocasiones de forma despreciable. Para determinar su influencia, hay que realizar una secuencia de experimentos a diversas temperaturas y determinar la magnitud de adsorción (isotermas de adsorción) (13, 14).

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, un aumento de la temperatura debería acelerar el proceso cinético de adsorción.

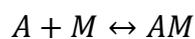
Además, al aumentar la temperatura la estructura del bioadsorbente se puede degradar, reduciendo de esta manera la capacidad de adsorción del material (1).

ISOTERMA DE LANGMUIR

El estudio de la máxima capacidad de adsorción del sistema empleado se realiza mediante una isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción realizada se ajusta al modelo de isoterma de Langmuir. El modelo de Langmuir se basa en tres suposiciones: la adsorción se lleva a cabo en la superficie del bioadsorbente formándose una monocapa, todos los sitios de enlace son equivalentes entre sí y pueden acomodar al menos un adsorbato, y la tendencia de enlace no depende de los sitios de enlace vecinos ocupados (15). El modelo de isoterma de Langmuir inicialmente se desarrolló, desde un punto de vista cinético, para la adsorción de gases sobre distintas superficies. Aplicando la Ley de Acción de masas se puede obtener una ecuación análoga a la de Langmuir que se adapte al mecanismo de adsorción que se presenta en este trabajo (15). Representando el mecanismo físico-químico de adsorción de la siguiente manera:

Ecuación 7.



donde **M** representa el adsorbato, **A** son los sitios de enlace de adsorción vacantes, y **AM** los enlaces de adsorción establecidos.

Teniendo en cuenta la reacción (Ecuación 7), la constante de equilibrio se expresa mediante la siguiente ecuación.

Ecuación 8.

$$K_M = \frac{[AM]}{[A][M]}$$

Suponiendo $[A_T]$ como el número total de sitios posibles de enlace, tanto enlazados como no enlazados, se obtiene la siguiente expresión:

Ecuación 9.

$$[A_T] = [AM] + [A]$$

Combinando las Ecuaciones 8 y 9 se determina una nueva expresión:

Ecuación 10.

$$[AM] = [A_T] \frac{K_M[M]}{1 + K_M[M]}$$

A partir de esta última expresión, si tenemos en cuenta la definición de q como la cantidad de adsorbato adsorbido por masa de adsorbente, y Q_{MAX} como la máxima cantidad de adsorbato adsorbido por masa de adsorbente, se obtiene, dividiendo la Ecuación 10 por la masa de alga, y multiplicando por el volumen :

Ecuación 11.

$$q = Q_{MAX} \frac{K_M[M]}{1 + K_M[M]}$$

Mediante esta expresión se analizan los datos obtenidos para la isoterma mediante un ajuste no lineal.

La capacidad de adsorción de un material se mide cuantificando la cantidad de especie adsorbida por unidad de masa de adsorbente (q).

Ecuación 12.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m_a}$$

donde C_0 representa la concentración inicial, C_e la concentración en el equilibrio, V es el volumen total y m_a la masa de adsorbente.

MODELOS CINÉTICOS

El equilibrio de adsorción para el sistema definido es un equilibrio heterogéneo, ya que el adsorbato se encuentra disuelto, mientras que el adsorbente se encuentra en estado sólido. Las cinéticas de adsorción realizadas se pueden analizar mediante dos tipos de modelos:

MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-ORDEN 2

El modelo de pseudo-orden 2 propuesto por Ho (2003) (16) se puede usar para explicar las cinéticas de adsorción entre cationes metálicos divalentes y bioadsorbentes (13, 16, 17). Este último se utiliza para analizar los datos resultantes de la cinética mediante la siguiente expresión:

Ecuación 1.

$$\frac{dq_{M,t}}{dt} = k_2(Q_M - q_{M,t})^2$$

donde k_2 representa la constante cinética de pseudo-orden 2, $q_{M,t}$ es la adsorción del alga en función del tiempo, y Q_M representa la capacidad de adsorción en el equilibrio.

Separando variables e integrando la Ecuación 1, definiendo que a $t = 0$, $q_{M,t} = 0$; y a $t = x$, $q_{M,t} = y$ obtenemos la siguiente ecuación:

Ecuación 2.

$$q_{M,t} = \frac{Q_M^2 k_2 t}{1 + Q_M k_2 t}$$

Que se puede linealizar de la siguiente manera:

Ecuación 3.

$$\frac{t}{q_{M,t}} = \frac{1}{k_2 Q_M^2} + \frac{1}{Q_M} t$$

A partir de la Ecuación 2 se realiza un ajuste no lineal de los datos obtenidos para la cinética de adsorción.

MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-ORDEN 1

Las cinéticas realizadas también se pueden analizar mediante el modelo cinético de pseudo-orden 1. Lagergren estableció una ecuación que define el modelo citado de la siguiente manera (17):

Ecuación 4.

$$\frac{dq_{M,t}}{dt} = k_1(Q_M - q_{M,t})^1$$

donde k_1 representa la constante cinética de pseudo-orden 1, $q_{M,t}$ es la adsorción del alga en función del tiempo, y Q_M representa la capacidad de adsorción en el equilibrio.

Separando variables e integrando la Ecuación 4, definiendo que a $t = 0$, $q_{M,t} = 0$; y a $t = x$, $q_{M,t} = y$ obtenemos la siguiente ecuación:

Ecuación 5.

$$\ln \frac{(Q_M - q_{M,t})}{Q_M} = -k_1 t$$

La Ecuación 5 se puede linealizar de la siguiente forma:

Ecuación 6.

$$\ln(Q_M * -q_{M,t}) = \ln Q_M - k_1 t$$

A partir de la Ecuación 5 se realiza un ajuste no lineal de los datos obtenidos para la cinética de adsorción.

PARTE EXPERIMENTAL

PRETRATAMIENTO DEL BIOADSORBENTE

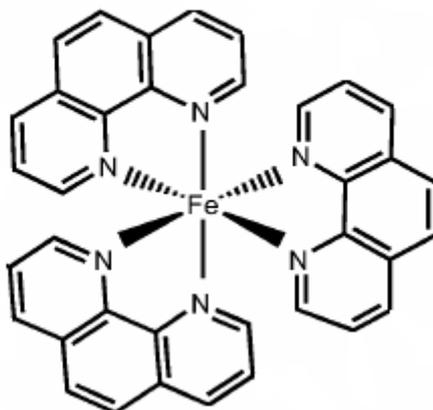
El biomaterial que se utiliza como adsorbente es un alga, más concretamente el alga *Fucus vesiculosus*. Es un alga parda que, una vez secada, se tritura en un molino analítico. Las porciones trituradas se tamizan en tres fracciones, >1, 1-0,5 y 0,5-0,25 mm, y se guarda la fracción 1-0,5 mm para su posterior uso. De esta manera se pretende obtener muestras que sean lo más homogéneas posibles.

DETERMINACIÓN Fe^{+2} EN EL MEDIO

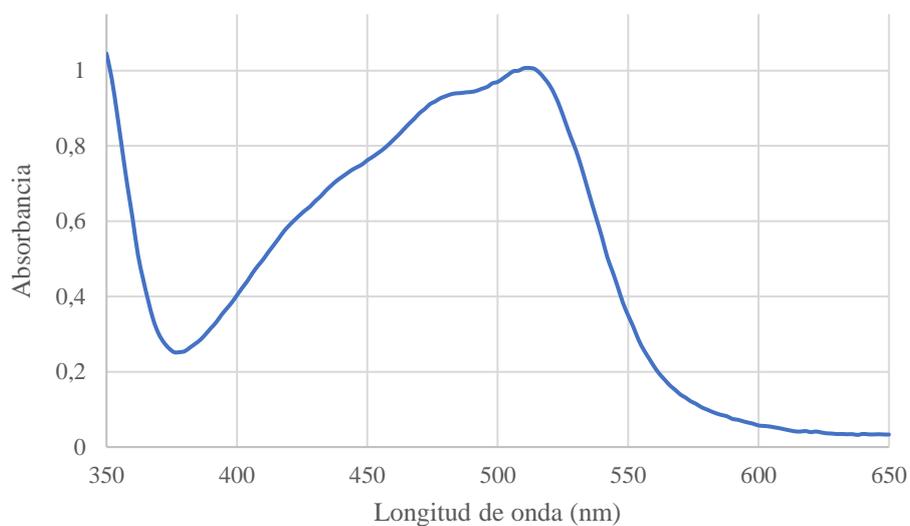
Tras la preparación de las muestras, es necesario determinar la relación existente entre la concentración de adsorbato y un parámetro medible. El parámetro seleccionado es la absorbancia, por lo que se realiza una recta de calibrado.

Para la determinación del Fe^{+2} se ha adaptado un método estándar, en el cual el Fe^{+2} se hace reaccionar con un agente colorante, 1,10-fenantrolina (18). De esta manera se podrá determinar espectrofotométricamente la cantidad de Fe^{+2} en disolución. La disolución de fenantrolina empleada se prepara disolviendo 0,5 g de 1,10-fenantrolina monohidratada (Panreac, PA-ACS) en 30 ml de metanol, que posteriormente se enrasan a 100 ml con agua desionizada. La recta de calibrado se realiza empleando el método estándar citado. Se añaden en un matraz de 10 ml la cantidad de Fe^{+2} necesaria, 1 ml de disolución de fenantrolina, reactivo en exceso que reacciona junto a los iones Fe^{+2} formando un complejo coloreado rojizo (Figura 4), 0,3 ml de disolución tampón de ácido acético y acetato sódico 0,1 M (NaAC/HAC), y finalmente se enrasa hasta 10 ml con agua desionizada. La recta de calibrado se construyó en un intervalo de 0-5 mg Fe^{+2} /L.

El Fe^{+2} empleado en el trabajo se obtiene de la sal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, PA-ACS). La disolución tampón se preparó a partir de ácido acético glacial purísimo (Panreac, PRS) y acetato sódico trihidratado (Panreac, PRS).

Figura 4: Complejo coloreado fenantrolina- Fe^{+2} 

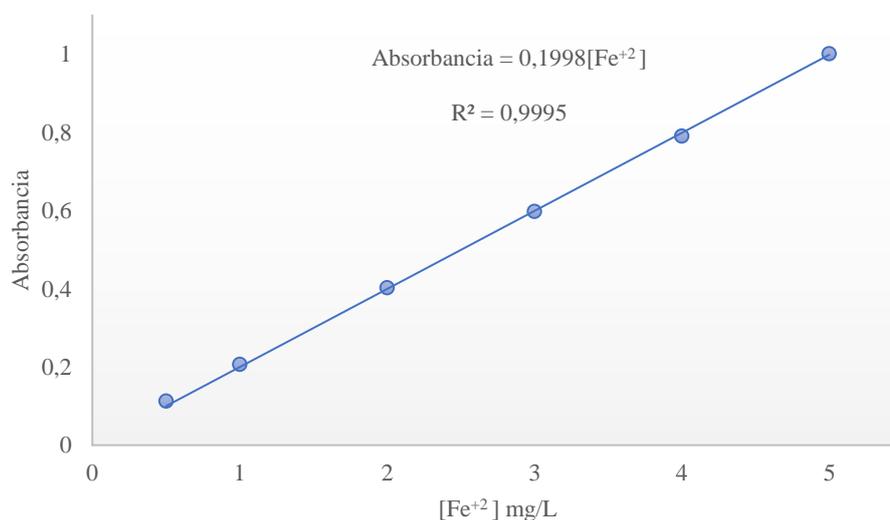
Para medir la absorbancia, inicialmente es necesario determinar mediante un espectro de absorción del complejo fenantrolina- Fe^{+2} a que longitud de onda presenta mayor absorbancia (Figura 5). El resultado obtenido es de 510nm. Se trabaja a esta longitud de onda para reducir el error experimental; ya que, en este punto, pequeñas variaciones de la longitud de onda de trabajo van a generar variaciones de absorbancia mínimas.

Figura 5: Espectro de absorción de la fenantrolina- Fe^{+2} 

Las medidas de absorbancia se realizan mediante un espectrofotómetro (*Zuzi Spectrophotometer 4211/20*).

Una vez determinado los valores de absorbancia correspondientes a las diversas concentraciones de Fe^{+2} en disolución, se construye la recta de calibrado. Se realizan rectas de calibrado con cierta periodicidad para evitar posibles errores experimentales. En la Figura 6 se representa un calibrado típico obtenido mediante el método utilizado.

Figura 6: Recta de calibrado de Fe^{+2} en presencia de fenantrolina, y en medio tamponado.



A partir de la recta de la Figura 6, se puede determinar mediante espectrofotometría la concentración de Fe^{+2} presente en el medio.

DEPENDENCIA DE LA ADSORCIÓN CON EL pH

La influencia del pH sobre el mecanismo físico-químico de adsorción es elevada; por lo tanto, surge la necesidad de estudiar la variación de la adsorción en función del pH. Para ello se realizan una serie de medidas de adsorción a diversas condiciones de pH de la siguiente manera. Se añaden sobre un matraz Erlenmeyer, 40 ml de una disolución de 125 mg/L Fe^{+2} y 0,1 g de bioadsorbente (*Fucus vesiculosus*) triturado y tamizado. Previamente al contacto entre el alga y el catión metálico, se ajusta el pH a un valor de

interés utilizando disoluciones de ácido nítrico 1M (HNO_3) e hidróxido sódico 1,5M (NaOH). La disolución de ácido nítrico 1M se prepara a partir de ácido nítrico al 67% (Panreac, PA-ISO), mientras que la disolución de NaOH 1,5M se prepara mediante hidróxido sódico (lentejas para análisis, Panreac, ACS-ISO). Los valores de pH de interés se encuentran en un intervalo de $\text{pH}=1-7$, con el fin de estudiar el comportamiento de la adsorción en un amplio rango sin la necesidad de utilizar disoluciones muy básicas y ácidas. El matraz se lleva a agitación empleando un agitador orbital (*ELMI, Sky Line, Shaker DOS-20M*). Tras un tiempo en contacto entre adsorbato y adsorbente mediante agitación, es necesario controlar el pH de la disolución; ya que la adición del alga va a modificar el pH ajustado inicialmente. Tras estabilizar el pH, se pipetea un volumen de la disolución, se centrifuga (10.000 rpm, 3 minutos) para evitar la presencia de partículas sólidas de alga, se diluye, y se determina la concentración de Fe^{+2} de forma espectrofotométrica. De este modo se determina la concentración de Fe^{+2} no adsorbido a un determinado valor de pH.

ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN

La adsorción es mayor o menor dependiendo del tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente (cinética de adsorción). Se realiza una serie de experimentos con el fin de estudiar la cinética de adsorción para distintas concentraciones iniciales de Fe^{+2} (62,5; 125; 250mg/L). El procedimiento seguido ha sido el siguiente. Se añaden 200ml de una disolución de Fe^{+2} sobre un matraz Erlenmeyer; posteriormente, se pesan 0,5 g de *Fucus vesiculosus* triturado y tamizado, y se añaden sobre el mismo matraz. Una vez que adsorbente y adsorbato se encuentran en contacto, se contabiliza el tiempo. La toma de alícuotas se realiza con más frecuencia al inicio de la cinética, cada 5 minutos, ya que la variación de concentración de adsorbato frente al tiempo es mayor. Durante la cinética ajustamos el pH en un intervalo entre 4 y 5, pH que tal y como se describirá más adelante equivale a las condiciones más favorables para la adsorción, mediante la adición de disoluciones diluidas de HNO_3 y NaOH . La disolución de Fe^{+2} y el bioadsorbente se encuentran en continua agitación durante el proceso mediante el sistema de la Figura 7.

Figura 7: Sistema agitador provisto de un motor eléctrico.



A la hora de tomar muestras de disolución, se para brevemente la agitación para minimizar la aspiración de partículas de adsorbente. Posteriormente, la determinación de la concentración de hierro se realiza mediante el método espectrofotométrico anteriormente descrito.

ISOTERMA DE ADSORCIÓN

La isoterma de adsorción representa la adsorción en el equilibrio del bioadsorbente en función de la concentración de adsorbato en disolución. Para realizar ésta última se añaden sobre diversos matraces Erlenmeyer, 0,1 gramos de alga *Fucus vesiculosus* triturada y tamizada, y 40 ml de una disolución de Fe^{+2} de concentraciones 30-250 mg/L. Las disoluciones de los matraces se ajustan a un pH entre 4 y 5. Los matraces se dejan en agitación continua durante 80 minutos sobre un agitador orbital (*ELMI, Sky Line, Shaker DOS-20M*), tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio de adsorción. Tanto la toma de alícuotas como las medidas espectrofotométricas se realizan empleando la metodología explicada previamente.

CICLOS ADSORCIÓN-DESORCIÓN

El objetivo de realizar experimentos de sucesión de diversos ciclos de adsorción-desorción sobre el bioadsorbente se centra en determinar la capacidad de regeneración del bioadsorbente, así como la eficacia de desorción del adsorbato tras cada adsorción.

El procedimiento llevado a cabo es el siguiente:

-Adsorción: En un matraz Erlenmeyer se añaden 0,1 g de alga *Fucus vesiculosus*, triturada y tamizada, y 40 ml de una disolución de 250mg/L Fe^{+2} . La mezcla se lleva a agitación durante 80 minutos, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción. Durante el proceso el pH se ajusta a valores entre 4-5 (máxima adsorción). La toma de alícuotas y las medidas espectrofotométricas se realizan empleando la metodología explicada previamente. Una vez realizada la medida de adsorción, la mezcla resultante se lleva a filtración a vacío, con el fin de separar y lavar el bioadsorbente.

-Desorción: Tras el lavado del alga, ésta se mezcla en un nuevo matraz de agitación con 20 ml de una disolución ácida de HNO_3 de pH=1 (diluida a partir de una disolución ácido nítrico 1M). Se agita la mezcla en torno a 60 minutos (tiempo necesario para que se desorba totalmente el Fe^{+2}). Transcurrido el tiempo de desorción, la toma de alícuotas y la determinación de la concentración de Fe^{+2} en disolución se realiza de igual forma que en la adsorción.

Se realizaron tres ciclos de adsorción-desorción por cada réplica (dos réplicas en total).

El pH se ajusta con disoluciones básicas de NaOH lo más diluidas posibles (diluidas 10 y 100 veces a partir de la disolución 1,5M NaOH), con el fin de evitar que el Fe^{+2} precipite en forma de especies neutras (Figura 3).

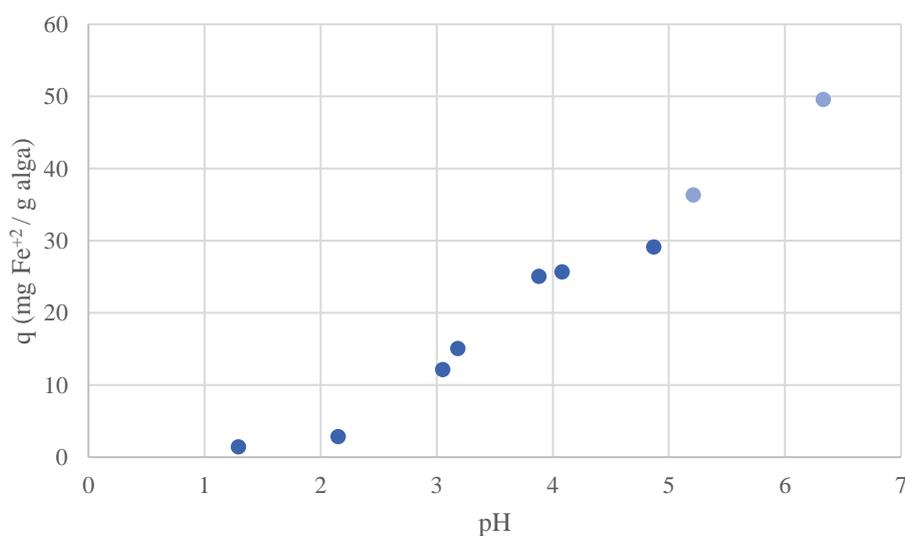
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

DEPENDENCIA DE LA ADSORCIÓN CON EL pH

El objetivo de realizar este tipo de estudios es determinar qué condiciones de pH son las más favorables para obtener la máxima adsorción posible, y observar la variación de la capacidad de adsorción en función del pH.

Mediante los datos obtenidos a diversos valores de pH, se representa la gráfica que sigue la adsorción (q mg Fe^{+2} /g alga) en función del pH. En la Figura 8 se muestran la dependencia de la adsorción con el pH, en el intervalo de pH=1,0-7,0.

Figura 8: Gráfica de adsorción frente a pH. Los puntos de valor de pH más elevados se representan con otra tonalidad debido a que, a estos valores de pH, el adsorbato se elimina por precipitación y no por adsorción.



Tal y como se muestra en la Figura 8, a $pH < 2,5$ la capacidad de adsorción del alga es mínima, como consecuencia de que el pH es inferior al pKa de los grupos ácidos del bioadsorbente (6). Al encontrarse protonados los grupos ácidos, estos no interactúan electrostáticamente con el catión, imposibilitando así la adsorción.

En el intervalo $pH = 2,5-4$ se observa un aumento de adsorción como consecuencia de una mayor disponibilidad de sitios activos de enlace, debido a la desprotonación de los grupos ácidos. A pH 4 la adsorción parece estabilizarse, ya que se ha superado el valor de pKa

de los grupos ácidos (6), por lo que estos se encontrarán desprotonados en su totalidad, alcanzándose el máximo número de sitios posibles de enlace. A partir de pH 5, la adsorción aumenta de nuevo con el pH. A pH altos la concentración en la disolución de iones hidroxilo aumenta, lo que fomenta la reacción con los cationes divalentes de hierro formando especies neutras (Figura 3), impidiendo de esta forma las interacciones electrostáticas con los grupos ácidos desprotonados. Esto conlleva la eliminación del adsorbato mediante precipitación en forma de especies neutras, y no mediante adsorción.

A la vista de los resultados obtenidos, las experiencias posteriores de adsorción se llevaron a cabo en el intervalo de pH=4-5, en el que la adsorción es máxima y constante.

ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN

La capacidad de adsorción depende del tiempo de contacto entre el catión y el alga. En función de la naturaleza de los componentes que participan en la adsorción, va a variar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción.

Se realizan experimentos para poder determinar la cinética de adsorción mediante variaciones de concentración inicial de Fe^{+2} . De esta manera se pretende determinar qué valores de concentración alcanzan el equilibrio de adsorción en el menor tiempo posible, y cuál es el valor de ese tiempo.

Las Figuras 9-11 recogen los resultados obtenidos para las distintas cinéticas de adsorción realizadas a concentraciones iniciales de Fe^{+2} diferentes.

Figura 9: Cinética 1. Concentración inicial Fe^{+2} 62,5 mg/L. Evolución de la concentración de adsorbato frente al tiempo.

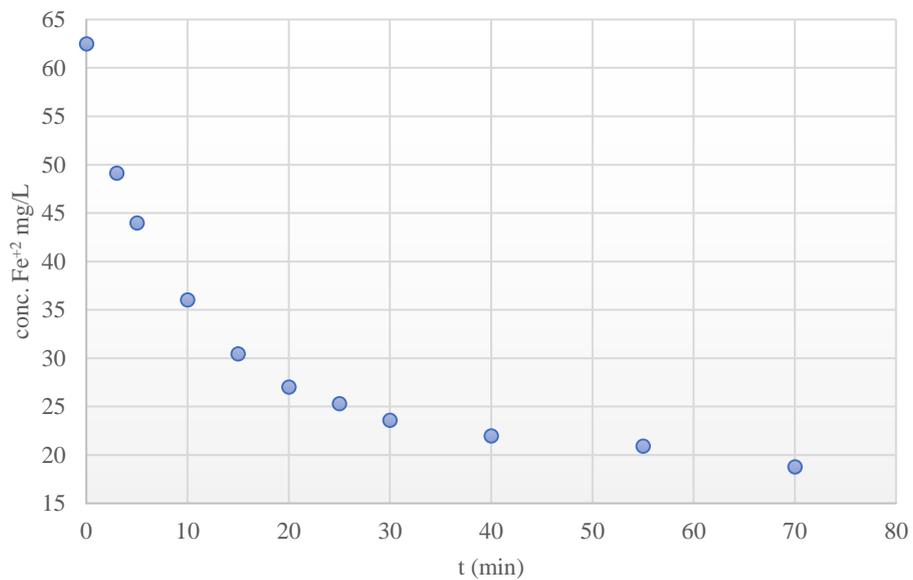


Figura 10: Cinética 2. Concentración inicial Fe^{+2} 125 mg/L. Evolución de la concentración de adsorbato frente al tiempo.

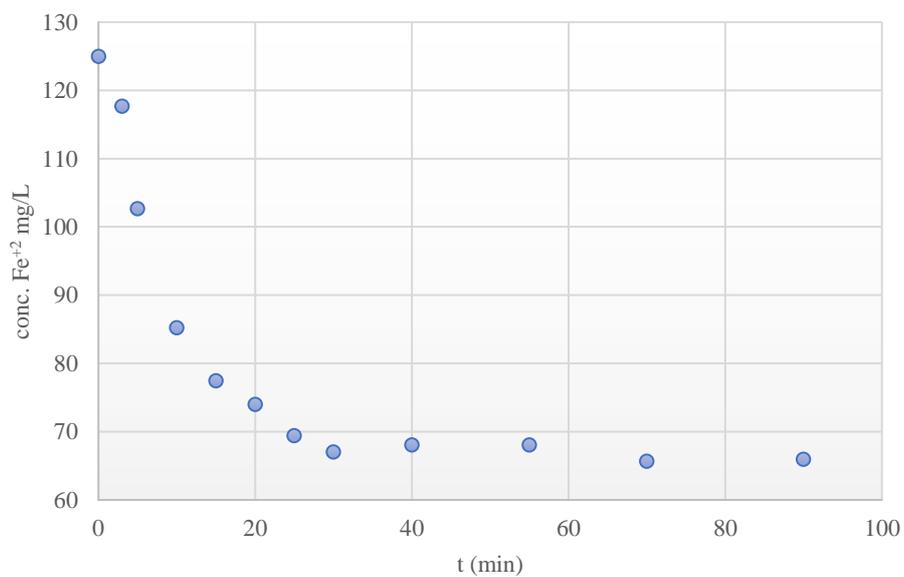


Figura 11: Cinética 3. Concentración inicial Fe^{+2} 250 mg/L. Evolución de la concentración de adsorbato frente al tiempo.

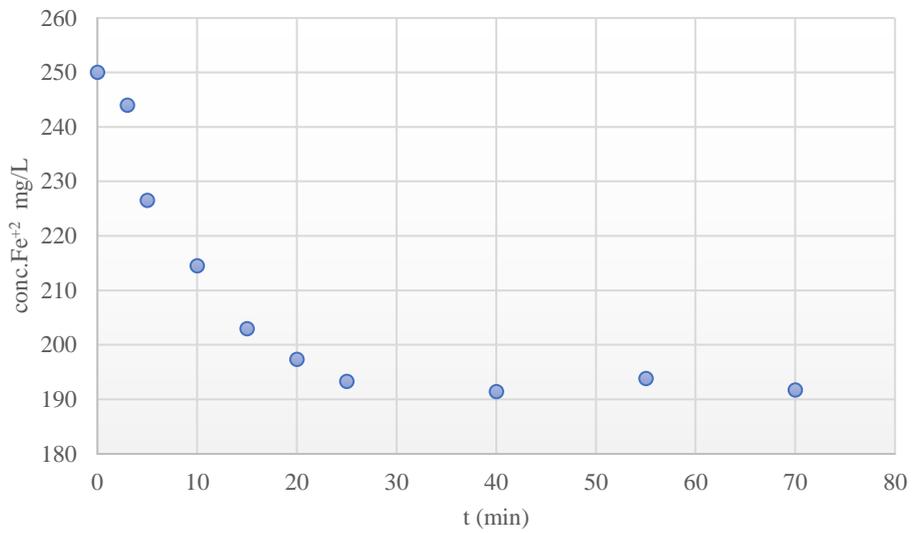


Figura 12: Evolución de la adsorción del bioadsorbente frente al tiempo. Cinética 1 $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 62,5 \text{ mg/L}$: Triángulos naranjas. Cinética 2 $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 125 \text{ mg/L}$: Círculos azules. Cinética 3 $[\text{Fe}^{+2}]_0 = 250 \text{ mg/L}$: Cuadrados verdes.

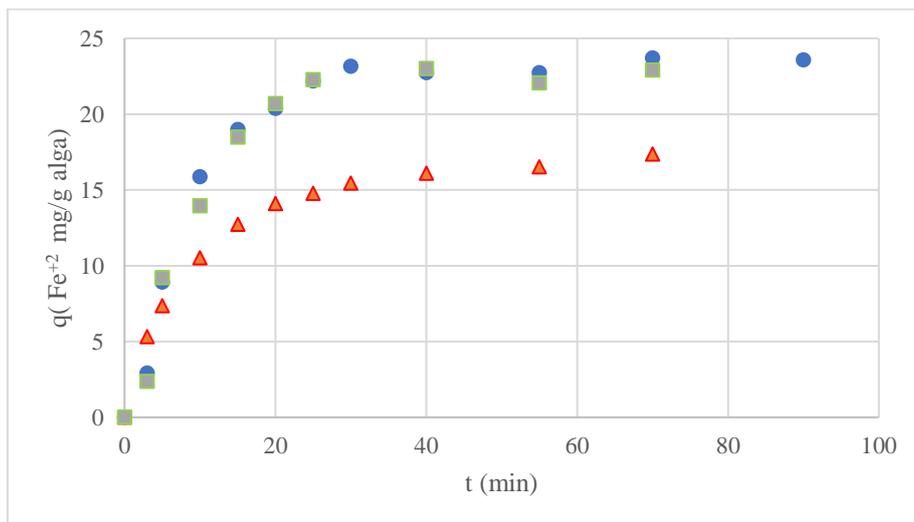
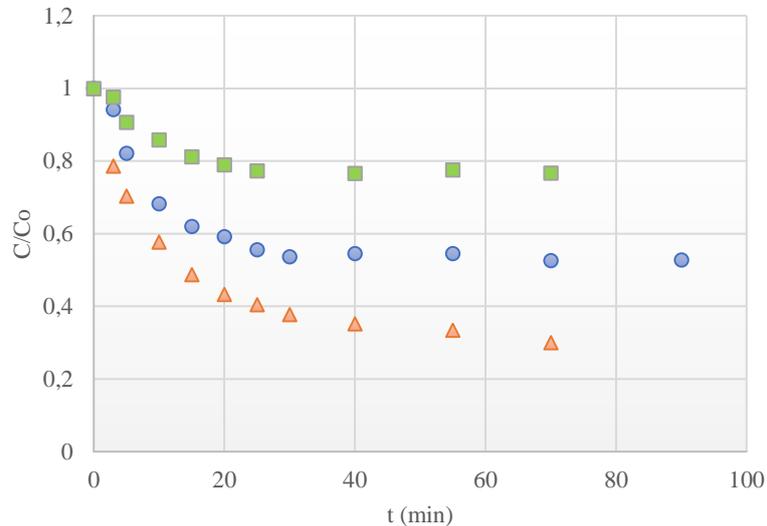


Figura 13: Evolución de la concentración normalizada frente al tiempo. Cinética 1 $[\text{Fe}^{+2}]_0=62,5$ mg/L: Triángulos naranjas. Cinética 2 $[\text{Fe}^{+2}]_0=125$ mg/L: Círculos azules. Cinética 3 $[\text{Fe}^{+2}]_0=250$ mg/L: Cuadrados verdes.



En la Figura 12 y 13 se observa como las cinéticas, a pesar de realizarse en condiciones de concentraciones iniciales distintas, el tiempo necesario para que se produzca la estabilización de la concentración de adsorbato (equilibrio adsorción) es similar, 20-40 min. Sin embargo, se aprecia que cuanto mayor es la concentración inicial de adsorbato añadida, el equilibrio de adsorción se alcanza ligeramente más rápido.

En las Figuras 9, 10, 11 la variación de concentración de Fe^{+2} desde el inicio de las distintas cinéticas hasta el final es parecida. Dicha variación para la cinética de mayor concentración es de 60 unidades, para la de concentración intermedia es de 50 unidades, y para la de concentración más diluida es de alrededor de 40 unidades. Esto se debe a que, a estas concentraciones de adsorbato, el alga se encuentra en una zona próxima al valor de saturación, tal y como se verá en la isoterma realizada.

Teniendo en cuenta estos factores se concluye que la concentración inicial de adsorbato no es un factor muy influyente. Las cinéticas realizadas presentan tiempos de equilibrio inferiores a una hora, tiempos moderadamente rápidos en comparación con otro tipo de adsorbentes como la ferrihidrita, o diferentes tipos de carbones, que presentan tiempos de cinética superiores a los 40 minutos (19, 20). La realización de nuevos experimentos de

adsorción se lleva a cabo con tiempos mayores a 40 minutos, con el fin de asegurar de que el equilibrio de adsorción se ha alcanzado.

En función de la expresión integrada no linealizada (Ecuación 2), utilizando los datos experimentales de $q_{M,i}$ para diversos tiempos, realizamos un ajuste no lineal al modelo de pseudo-orden 2. Mediante este ajuste se determina el valor de k y Q_M para las cinéticas anteriores:

Tabla 1. Ajuste pseudo-orden 2. Valores de k y Q_M para las cinéticas 1, 2, 3.

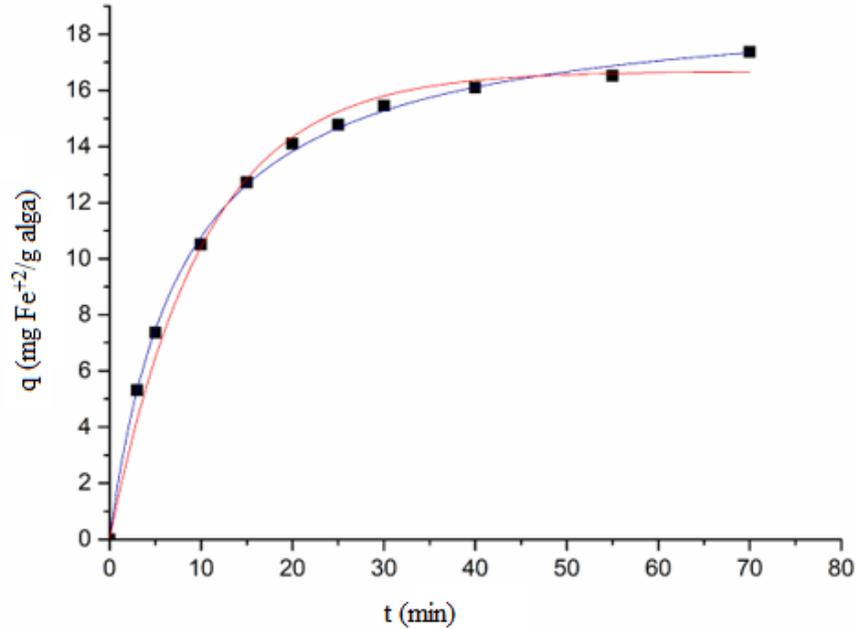
Cinética	k_2 (g alga/ mg Fe ⁺² min)	Q_M (mg Fe ⁺² /g alga)
3	0,004±0,001	27±2
2	0,0042±0,0011	27,6±1,5
1	0,0065±0,0003	19,30±0,17

A partir de la Ecuación 5, realizamos un nuevo ajuste no lineal al modelo de pseudo-orden 1. Mediante este ajuste se determina el valor de k y Q_M para las cinéticas anteriores:

Tabla 2. Ajuste pseudo-orden 1. Valores de k y Q_M para las cinéticas 1, 2, 3.

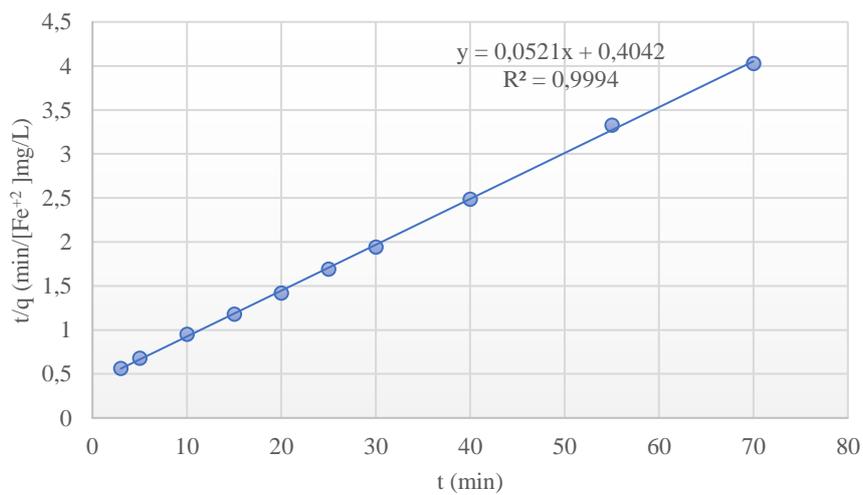
Cinética	k_1 (min ⁻¹)	Q_M (mg Fe ⁺² /g alga)
3	0,09±0,01	23,4±0,8
2	0,098±0,009	23,7±0,6
1	0,0980±0,0006	16,68±0,02

Figura 14: Cinética 1. Representación de los ajustes no lineales (Ecuación 2 y 5) realizados en función de la evolución de la adsorción frente al tiempo. Línea roja: Ajuste pseudo-orden 1. Línea azul: Ajuste pseudo-orden 2



Los datos experimentales de la cinética 1 se ajustan tanto al modelo de pseudo-orden 1, como al de pseudo-orden 2 (Figura 14).

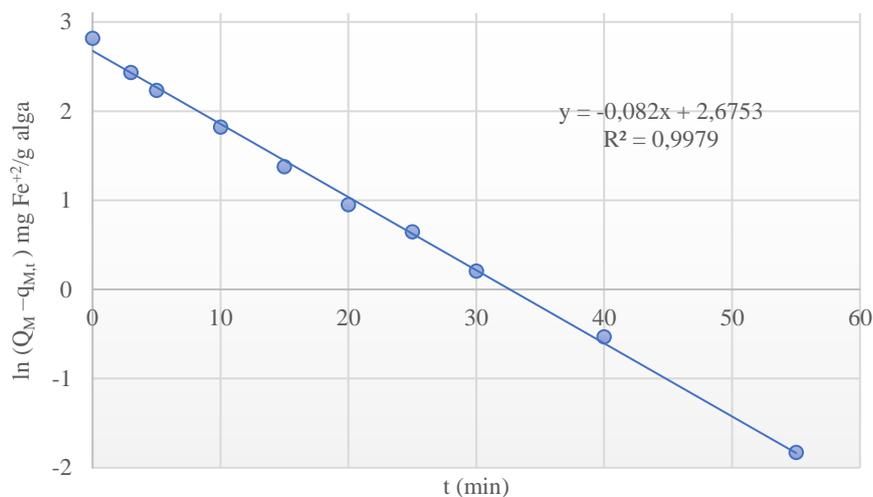
Figura 15: Cinética 1. Representación de la expresión linealizada modelo pseudo-orden 2 (Ecuación 3).



A partir de la ecuación de la recta (Figura 15) determinamos el valor de Q_M y k_2 .

- Q_M : 19,194 mg Fe^{+2} /g alga - k_2 : $6,715 \times 10^{-3}$ g alga/ mg Fe^{+2} min

Figura 16: Cinética 1. Representación de la expresión linealizada modelo pseudo-orden 1 (Ecuación 6). Se representa dando a Q_M * el valor obtenido mediante el ajuste no lineal (modelo pseudo-orden 1). $Q_M = 16,68$ mg Fe^{+2} /g alga.



A partir de la ecuación de la recta determinamos el valor de Q_M y k_1 .

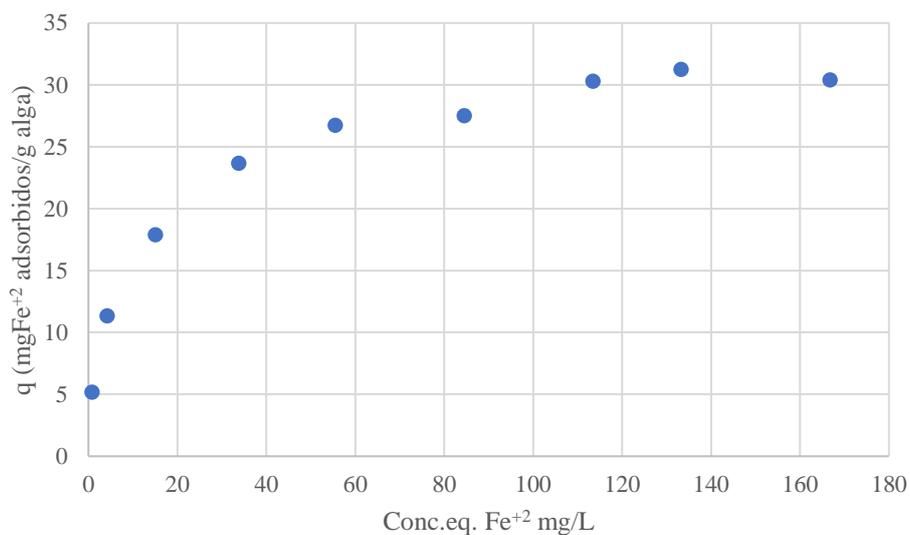
- Q_M : 14,517 mg Fe^{+2} /g alga - k_1 : $0,082$ min $^{-1}$

Comparando los datos recogidos en las tablas 1 y 2 con los valores de las constantes obtenidas mediante la linealización del modelo de pseudo-orden 1 y 2, se observa como los datos para el modelo de pseudo-orden 2 difieren menos. Esto da una idea de que, a pesar de que los dos modelos sirven para analizar el comportamiento experimental de las cinéticas obtenidas, el modelo de pseudo-orden 2 se ajusta más a los datos experimentales obtenidos para las cinéticas realizadas.

ISOTERMA DE ADSORCIÓN

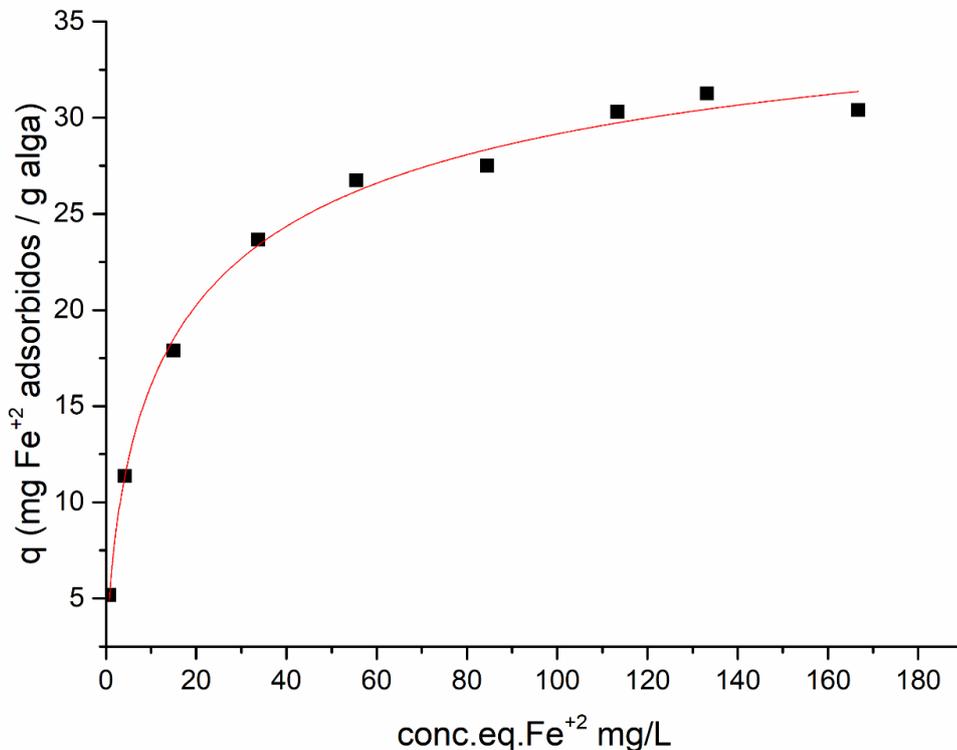
La isoterma de adsorción representa la adsorción en el equilibrio del bioadsorbente en función de la concentración de adsorbato en disolución. El objetivo de este estudio es la determinación de la magnitud de máxima adsorción. Para determinar ésta, se representan los datos obtenidos para la adsorción a concentraciones diferentes de adsorbato en disolución (Figura 17).

Figura 17: Representación adsorción vs concentración adsorbato en disolución



Como podemos observar en la Figura 17, la adsorción (q) aumenta con el incremento de la concentración en equilibrio de adsorbato. Esto se produce hasta cierto valor de concentración donde la adsorción deja de aumentar y se mantiene constante, como consecuencia de la saturación del alga. El valor de la adsorción a dicha magnitud de concentración se representa como Q_{MAX} .

Figura 18: Ajuste no lineal de los datos experimentales a partir de la Ecuación 11.
Isoterma de Langmuir.



Los valores obtenidos mediante el ajuste no lineal (Figura 18) para K_M y Q_{MAX} son:

$$-K_M = 0,168 \pm 0,016 \quad -Q_{MAX} = 39 \pm 3 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{g alga}$$

Como se observa en la Figura 18, la isoterma se ajusta al modelo de Langmuir, por lo que se concluye que los datos experimentales se describen bastante bien con este modelo, que pese a ser un modelo muy simple, es suficiente para describir el fenómeno de eliminación que se está estudiando.

A partir de los resultados obtenidos mediante la Figura 17 y el ajuste no lineal, se determina que el máximo valor de adsorción obtenido de Fe^{2+} por parte del alga *Fucus vesiculosus* es superior a 30 mg Fe^{2+} /g alga (0,54 mmol Fe^{2+} /g alga).

Un artículo científico que usa como bioadsorbente el alga parda *Fucus vesiculosus*, presentan valores de adsorción de 0,7-1 mmol/g alga para cationes divalentes de cadmio, plomo, cobre y níquel (3). Mientras que otro que usa distinto bioadsorbente, utilizando

el Fe^{+2} como adsorbato, presentan una adsorción de en torno a 0,7 mmol/g (21). Otro que utiliza carbón activo como adsorbente, y Hg^{+2} como adsorbato, presenta una adsorción de alrededor de 0,6mmol/g adsorbato (22). A la vista de los datos recogidos en los artículos científicos citados, se concluye que la adsorción obtenida por parte del alga *Fucus vesiculosus*, usando como adsorbato Fe^{+2} , es elevada. La utilización de Fe^{+2} como adsorbato produce una adsorción menor que utilizar como adsorbato otro tipo de iones metálicos divalentes; sin embargo, esta diferencia no es grande, ya que el Fe^{+2} presenta un comportamiento similar, siendo útil de esta manera como empleo de modelo de catión divalente.

CICLOS ADSORCIÓN-DESORCIÓN

El objetivo de realizar experimentos de sucesivos ciclos de adsorción-desorción sobre el bioadsorbente se centra en determinar la capacidad de regeneración del bioadsorbente para su posterior uso, así como la eficacia de desorción del metal adsorbido previamente.

Durante la desorción, al llevar el alga a un $\text{pH}=1$, su capacidad de adsorción disminuye casi al completo (Figura 8). Esto es consecuencia de que los grupos ácidos enlazados con el Fe^{+2} se protonan desorbiendo el Fe^{+2} .

Inicialmente, la adsorción transcurre a $\text{pH}=4-5$. La desorción se realiza en un medio fuertemente ácido, de tal forma que en el siguiente ciclo de adsorción es necesario ajustar el pH ; ya que, de partida, la disolución presenta un pH muy inferior a 4-5, y por tanto hay que añadir base al medio. En el tercer ciclo la situación se complica aún más; siendo el pH de la disolución muy ácido, el ajuste de pH por adición de sosa es mayor, lo que produce que el experimento se des controle totalmente y no se alcancen resultados satisfactorios.

Se han realizado 2 réplicas de tres ciclos de adsorción-desorción.

La cantidad de Fe^{+2} adsorbido y desorbido se determina de la siguiente manera.

Adsorción

$$\left[([Fe^{+2}]_{inicial})V_{inicial} - ([Fe^{+2}]_{equilibrio})V_{equilibrio} \right] \quad \boxed{\text{mg } Fe^{+2} \text{ adsorbidos}}$$

$$\left[\text{mg } Fe^{+2} \text{ no adsorbidos} \right]$$

$$q = \frac{([Fe^{+2}]_{inicial})V_{inicial} - ([Fe^{+2}]_{equilibrio})V_{equilibrio}}{\text{masa adsorbente}}$$

Desorción

$$\left[([Fe^{+2}]_{equilibrio})V_{equilibrio} \right] \quad \boxed{\text{mg } Fe^{+2} \text{ desorbidos}}$$

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Figura 19: Datos desorción adsorción en porcentaje. Réplica 1.

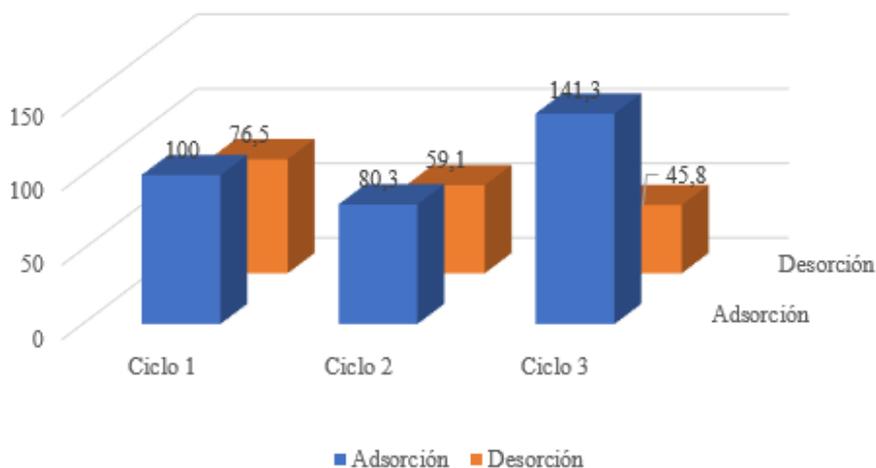
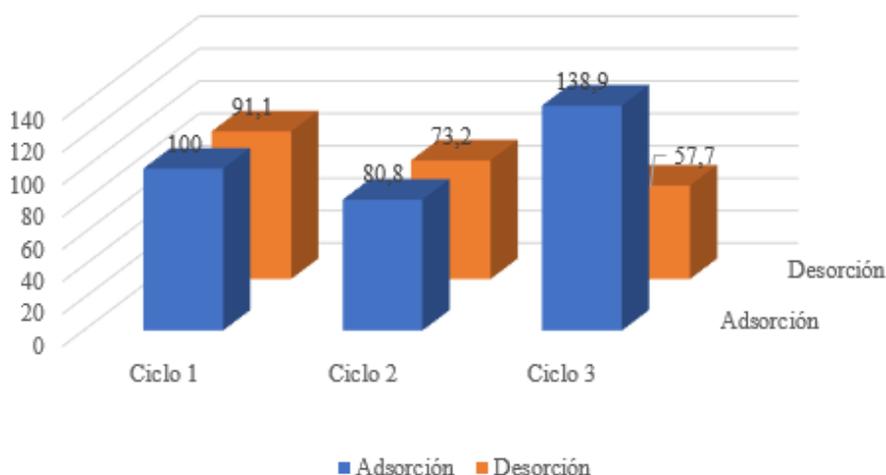


Figura 20: Datos desorción adsorción en porcentaje. Réplica 2.



En la Figura 19 y 20 se observa que el dato del tercer ciclo de adsorción muestra un aumento considerable de la capacidad de adsorción (en ambas réplicas). Se considera que puede deberse a la dificultad de ajustar el pH, donde, debido a la gran cantidad de disolución básica añadida, gran parte del Fe^{+2} es eliminado mediante precipitación en

forma de especies neutras, en vez de por adsorción. No se puede distinguir que cantidad se elimina por adsorción o precipitación debido a que el método utilizado solo mide la cantidad de Fe^{+2} en disolución. Sin embargo, al añadir la sosa durante el ajuste de pH, la disolución cambia de color, cambio producido seguramente por la precipitación de especies neutras.

En las Figuras 19 y 20, considerando el dato obtenido para el primer ciclo de adsorción como el 100%, se observa que los datos de adsorción del segundo ciclo disminuyen su magnitud con respecto al primer ciclo. Esto se debe a la degradación del adsorbente con el aumento de ciclos efectuados, ya sea por la continua agitación, o bien por el tratamiento continuo con ácido. La eficacia de regeneración del bioadsorbente disminuye de forma notable tras cada ciclo. Mientras que el aumento de adsorción en el tercer ciclo se debería a la eliminación del Fe^{+2} por precipitación, hecho reforzado por el dato de la desorción del tercer ciclo, donde el Fe^{+2} recuperado es muy poca cantidad como consecuencia de que gran parte de este no se ha podido recuperar debido a la eliminación de las especies neutras precipitadas durante el lavado del alga.

De los resultados experimentales obtenidos puede concluirse que la capacidad de adsorción desciende alrededor de un 20% tras cada ciclo. La eficiencia de desorción del metal previamente adsorbido es de en torno a 75%.

CONCLUSIONES

CASTELLANO

A la vista de los resultados obtenidos, el alga *Fucus vesiculosus* actúa como un buen bioadsorbente ante la presencia de iones de Fe^{+2} . La capacidad de adsorción que presenta es elevada.

A partir de los datos obtenidos para los experimentos de dependencia de pH, se concluye que la variable del pH es un factor muy influyente sobre la magnitud de adsorción. A valores de pH bajos la adsorción es nula, mientras que a valores altos el adsorbato de estudio precipita en forma de especies neutras; de manera que el pH de trabajo debe reducir al máximo las dos situaciones anteriores (pH=4-5). A este valor de pH la adsorción del alga es máxima, y la variación de la adsorción en función del pH es mínima, lo cual reduce el error experimental.

Las cinéticas determinadas a distintos valores de concentración inicial de adsorbato son similares, por lo que se concluye que la concentración inicial de adsorbato no es un factor muy influyente sobre las cinéticas de adsorción, a pesar de que se observan pequeñas variaciones en el tiempo de equilibrio de una cinética a otra. Por otra parte, el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio de adsorción es de 20-40 minutos en las diferentes cinéticas. El comportamiento experimental de estas se ajusta al modelo de pseudo-orden 1 y pseudo-orden 2; sin embargo, el ajuste no lineal de pseudo-orden 1 da unos valores de equilibrio que difieren de los que cabría esperar para la situación de equilibrio.

Los datos experimentales obtenidos para la isoterma se describen de forma aceptablemente bien mediante el modelo de isoterma de Langmuir. Para los datos recogidos de ésta se obtiene un valor de adsorción máxima superior a 30 mg Fe^{+2} / g alga (0,54 mmol Fe^{+2} / g alga).

Los diversos ciclos de adsorción-desorción realizados sobre el alga *Fucus vesiculosus* dieron como resultado una progresiva pérdida de la capacidad de adsorción y desorción con el aumento de los ciclos efectuados. La capacidad de adsorción desciende alrededor de un 20% tras cada ciclo, mientras que la eficiencia de desorción del metal previamente adsorbido es de en torno a 75%.

CONCLUSIÓNS

GALEGO

Tendo en conta os resultados obtidos, a alga *Fucus vesiculosus* actúa como un bioadsorbente en presenza de ións de Fe^{+2} . A capacidade de adsorción que presenta é alta.

A partir dos datos obtidos para os experimentos de dependencia de pH, conclúese que a variable de pH é un factor moi influínte na magnitude da adsorción. A valores de pH baixos, a adsorción é nula, mentres que a valores grandes o adsorbato de estudo precipita en forma de especies neutras que fan imposible a súa adsorción; por iso o pH de traballo ten que reducir ao máximo as situacións anteriores (pH=4-5). A este valor de pH a adsorción da alga é máxima, e a variación da adsorción en función do pH é mínima, o que reduce o erro experimental.

As cinéticas determinadas a diferentes valores de concentración inicial de adsorbato son similares, polo que se conclúe que a concentración inicial de adsorbato non é un factor moi influínte na cinética de adsorción, aínda que hai pequenas variacións no tempo de equilibrio dunha cinética a outra. Por outra banda, o tempo necesario para alcanzar o equilibrio da reacción é de 20-40 minutos nas diferentes cinéticas. O comportamento experimental destes axústase ao modelo de pseudo-orde 1 e pseudo-orde 2; porén, o axuste non lineal de pseudo-orde 1 dá valores de equilibrio que difiren do que sería esperado para a situación de equilibrio.

Os datos experimentais obtidos para a isoterma descríbense de xeito aceptable polo modelo de isoterma de Langmuir. Para os datos recollidos desta, obtívose un valor máximo de adsorción superior a 30 mg de Fe^{+2} /g de alga (0,54 mmol de Fe^{+2} /g de alga).

Os distintos ciclos de adsorción-desorción realizados na alga *Fucus vesiculosus* resultaron nunha perda progresiva da capacidade de adsorción e desorción có aumento dos ciclos realizados. A capacidade de adsorción diminúe preto do 20% despois de cada ciclo, mentres que a eficiencia de desorción do metal adsorbido previamente é do 75%.

CONCLUSIONS

ENGLISH

According to the results, the alga *Fucus vesiculosus* is a good bioadsorbent of Fe^{+2} ions in aqueous solution.

The effect of pH on the adsorption process is clearly stated. There is no adsorption at low pH values, whereas the adsorbate precipitates as neutral species at high pHs; consequently, the working pH is kept at values of 4-5. At this pH values, the adsorption of the alga is maximum and the variation of the adsorption as a function of the pH is minimal.

The kinetic studies at different values of initial concentration of adsorbate give similar results, therefore, it can be concluded that the initial concentration of adsorbate is not a key factor on the kinetics of adsorption. Besides, the time necessary to reach the equilibrium is found to be about 20-40 minutes. The experimental data are fitted according to both the model of pseudo-order 1 and pseudo-order 2, and the latter seems to be in better accordance with the equilibrium situation.

The equilibrium studies are acceptably well-described by the Langmuir isotherm model. An adsorption larger than 30 mg Fe^{+2} /g alga (0.54 mmol Fe^{+2} /g alga) is obtained.

The various adsorption-desorption cycles performed result in a progressive loss of adsorption and desorption capacity as the successive cycles are carried out. Adsorption capacity decreases by about 20% after each cycle, while the desorption efficiency of the previously adsorbed metal is around 75%.

CRONOGRAMA

Actividad (Días)	Consulta bibliográfica	Dependencia pH	Cinéticas adsorción	Isotermas adsorción	Ciclos adsorción-desorción	Otros
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						

51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						

BIBLIOGRAFÍA

1. Carro-de-Diego L. Mercury removal from aqueous effluents with low cost materials: a biosorption-reduction combined process [Tesis doctoral]. A Coruña: Universidade da Coruña; 2012.
2. Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. 1999;33(11):2469-79.
3. Rincón J, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA. Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2005;80(12):1403-7.
4. Davis TA, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*. 2003;37(18):4311-30.
5. Schiewer S, Wong MH. Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere*. 2000;41(1):271-82.
6. Fukushima M, Tatsumi K, Wada S. Evaluation of the Intrinsic Acid-Dissociation Constant of Alginate by Considering the Electrostatic Effect. *Analytical Sciences*. 1999;15(11):1153-5.
7. Nordberg G. Capítulo 63 Metales: propiedades químicas y toxicidad. En: enciclopedia de la OIT: D - INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo).
8. Grant GT, Morris ER, Rees DA, Smith PJC, Thom D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Letters*. 1973;32(1):195-8.
9. Chojnacka K. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*. 2010;36(3):299-307.
10. F.Burriel Martí FLC, S.Arribas Jimeno, J.Hernández Méndez. *Química Analítica Cualitativa*. 15ª ed. Madrid, España: EDITORIAL PARANINFO, S.A.; 1994.
11. Herrero R, Lodeiro P, Rey-Castro C, Vilariño T, Sastre de Vicente ME. Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research*. 2005;39(14):3199-210.
12. Ramasamy DL, Porada S, Sillanpää M. Marine algae: A promising resource for the selective recovery of scandium and rare earth elements from aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*. 2019;371:759-68.
13. Lodeiro P, Barriada JL, Herrero R, Sastre de Vicente ME. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution*. 2006;142(2):264-73.
14. Barriada JL, Herrero R, Prada-Rodríguez D, Sastre de vicente M. Waste Spider Crab Shell and Derived Chitin as Low Cost Materials for Cadmium and Lead Removal 2007. 39-46 p.
15. Levine IN. *Físicoquímica*. 3ª ed: McGraw-Hill; 1994.
16. Ho Y-S. Pseudo-Isotherms Using a Second Order Kinetic Expression Constant. *Adsorption*. 2004;10(2):151-8.
17. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;276(1):47-52.
18. Rice EW, Eaton AD, Clesceri LS, Baird RB. *Standard Methods*. 22ª ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; 2012.
19. Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*. 2001;51(1):25-40.

20. Raven KP, Jain A, Loeppert RH. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. *Environmental Science & Technology*. 1998;32(3):344-9.
 21. Martínez-Cabanas M, Carro L, López-García M, Herrero R, Barriada JL, Sastre de Vicente ME. Achieving sub-10ppb arsenic levels with iron based biomass-silica gel composites. *Chemical Engineering Journal*. 2015;279:1-8.
 22. Zhang F-S, Nriagu JO, Itoh H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*. 2005;39(2):389-95.
- 