

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

Estudio comparativo de adsorción de hierro (II) empleando distintas categorías de algas marinas.

Estudo comparativo de adsorción de ferro (II) empregando distintas categorías de algas mariñas.

Comparative study of iron (II) adsorption by different kinds of seaweeds.



Uxía Fouz Penas

Curso: 2019- 2020.

Convocatoria: Junio.

Directores: Roberto Herrero Rodríguez
José Luís Barriada Pereira

Índice

Resumen.....	
Objetivos	
1. Introducción.....	1
1.1 FACTORES QUE AFECTAN A LA ADSORCIÓN.....	3
1.1.1 Influencia del pH	3
1.1.2 Influencia de la temperatura.....	4
1.1.3 Influencia del tiempo	4
1.1.4 Influencia de la fuerza iónica.....	5
1.2 ISOTERMA DE LANGMUIR	5
1.3 MODELOS CINÉTICOS	8
2. Parte experimental	9
2.1 PRETRATAMIENTO DEL BIOADSORBENTE	9
2.2 DETERMINACIÓN DE Fe ²⁺	10
2.3 BARRIDO CON DISTINTOS TIPOS DE ALGAS	12
2.4 ESTUDIO CINÉTICO	13
2.5 DEPENDENCIA DEL pH	13
3. Resultados y discusión.....	14
3.1 BARRIDO CON DISTINTOS TIPOS DE ALGAS	14
3.2 ESTUDIO CINÉTICO	16
3.3 DEPENDENCIA DEL pH	29
4. Conclusiones.....	31
5. Bibliografía	34
6. Cronograma	36

Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio comparativo de adsorción de hierro (II) empleando tres tipos de algas marinas (pardas, verdes y rojas).

Se hizo un barrido con varias algas de cada tipo y se determinó que las algas que presentan mayor adsorción son las algas pardas. Dentro de cada tipo se determinó cuál era la especie que presentaba una mayor adsorción para trabajar con ella en posteriores experimentos. Estas especies fueron *Bifurcaria bifurcata* dentro de las algas pardas, *Chondrus crispus* dentro de las algas rojas y *Ulva rigida* dentro de las verdes.

Para estas tres especies se realizaron estudios cinéticos y se determinó que alcanzaban el equilibrio de adsorción en 30 o 90 minutos.

Por último se estudió el efecto del pH en el alga *Chondrus crispus* y se determinó que este es un factor clave en el proceso de adsorción ya que afecta tanto al comportamiento de los grupos funcionales presentes en el alga, como a la especiación del hierro (II).

Palabras clave: bioadsorción, Fe^{2+} , algas pardas, algas verdes, algas rojas, *Bifurcaria bifurcata*, *Chondrus crispus*, *Ulva rigida*, isoterma de Langmuir, modelo de pseudo-primer orden, modelo de pseudo-segundo orden.

Resumo

No presente traballo realizouse un estudo comparativo de adsorción de ferro (II) empregando tres tipos de algas mariñas (pardas, verdes e vermellas).

Fíxose un barrido con varias algas de cada tipo e determinouse que as algas que presentan maior adsorción son as algas pardas. Dentro de cada tipo determinouse cal era a especie que presentaba unha maior adsorción para traballar con ela en experimentos posteriores. Estas especies foron *Bifurcaria bifurcata* dentro das algas pardas, *Chondrus crispus* dentro das algas vermellas e *Ulva rigida* dentro das verdes.

Para estas tres especies realizáronse estudos cinéticos e determinouse que alcanzaban o equilibrio de adsorción en 30 ou 90 minutos.

Por último estudouse o efecto de pH no alga *Chondrus crispus* e determinouse que este é un factor chave no proceso de adsorción xa que afecta tanto ao comportamento dos grupos funcionáis presente no alga, coma á especiación do ferro (II).

Palabras chave: bioadsorción, Fe^{2+} , algas pardas, algas verdes, algas vermellas, *Bifurcaria bifurcata*, *Chondrus crispus*, *Ulva rigida*, isoterma de Langmuir, modelo de pseudo-primer orde, modelo de pseudo-segundo orde.

Abstract

In the present work, a comparative study of iron (II) adsorption was carried out using three types of marine algae (brown, green and red).

A screening was made with several algae of each type and it was determined that the algae with the highest adsorption are brown algae. Within each type, it was determined which species had the highest adsorption to work with it in subsequent experiments. These species were *Bifurcaria bifurcata* within brown algae, *Chondrus crispus* within red algae, and *Ulva rigida* within green algae.

For these three species, kinetic studies were carried out and it was determined that they reached the adsorption equilibrium in 30 or 90 minutes.

Finally, the effect of pH on the alga *Chondrus crispus* was studied and it was determined that this is a key factor in the adsorption process since it affects both the behavior of the functional groups present in the algae, as well as iron (II) speciation.

Key words: biosorption, Fe^{2+} , brown algae, green algae, red algae, *Bifurcaria bifurcata*, *Chondrus crispus*, *Ulva rigida*, Langmuir isotherm, pseudo-first order model, pseudo-second order model.

Objetivos

- Estudiar la capacidad de adsorción de distintos tipos de algas (pardas, rojas y verdes).
- Estudiar el efecto del tiempo de contacto entre los distintos tipos de algas y el Fe^{2+} en el proceso de adsorción.
- Determinar el modelo cinético que se ajusta mejor a los datos experimentales.
- Determinar la influencia del pH en la adsorción.

1. Introducción

La bioadsorción consiste en la eliminación de metales pesados de una solución acuosa mediante su unión pasiva a biomasa muerta. Al ser biomasa no viva la eliminación de metales se realiza por un mecanismo no controlado por el metabolismo (Davis, Volesky, & Mucci, 2003).

Esta técnica puede ser empleada para eliminar contaminantes tóxicos, como son algunos metales, de las aguas residuales (Lodeiro, Cordero, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2005).

Existen numerosos materiales que pueden ser utilizados como bioadsorbentes entre los que destacan las algas, debido a su elevada capacidad de adsorción, su abundancia y su bajo coste. En este trabajo se emplearán tres tipos de algas: pardas, verdes y rojas. La bioadsorción en algas se debe principalmente a sus características celulares. Los distintos tipos de algas presentan paredes celulares con polisacáridos con diferentes estructuras lo que explica un comportamiento diferente a la adsorción. La capacidad adsorbente de cualquier biomasa depende de varios factores como son: el número de sitios, su accesibilidad, su estado químico (disponibilidad) y la afinidad entre el sitio y el adsorbato (la fuerza de unión) (Herrero et al., 2008).

La pared celular de los distintos tipos de algas está formada por un esqueleto fibrilar de celulosa y una matriz amorfa. En las algas pardas la matriz amorfa se compone de ácido algínico o alginato (*Figura 1*) y una pequeña cantidad de polisacáridos sulfatados, los fucoidanos (*Figura 2*); en las algas rojas, de galactanos (agar o carragenanos); y en las verdes, de complejos de heteropolisacáridos. Se espera que las algas pardas y rojas sean los mejores adsorbentes en la eliminación de metales pesados debido a que contienen una gran matriz de polisacáridos (Carro de Diego, 2012; Davis et al., 2003; R. Herrero et al., 2008).

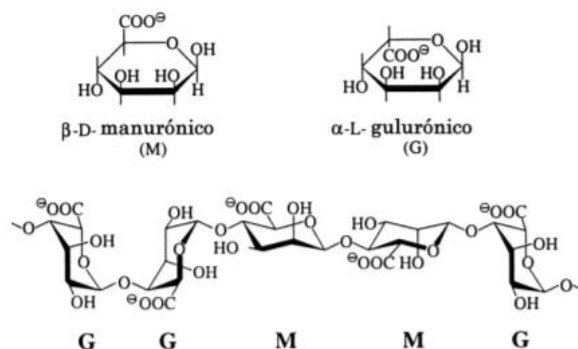


Figura 1. Estructura del alginato. Monómeros y cadena del polímero (Carro de Diego, 2012).

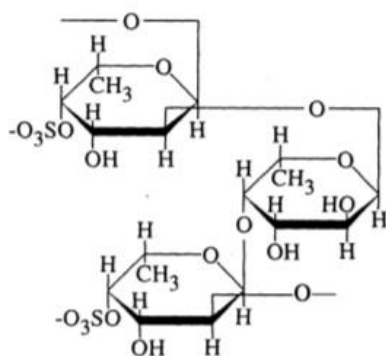


Figura 2. Cadena de fucoidano (Carro de Diego, 2012).

Los grupos responsables de la adsorción en algas son los grupos carboxílicos de los ácidos urónicos (gulurónico, manurónico, glucurónico, idurónico), así como los grupos sulfonatos.

En las algas pardas los grupos carboxílicos presentes en el ácido manurónico (M) y el ácido gulurónico (G), que conforman el ácido algínico, son los responsables de la unión con el ion metálico. Cuando estos se encuentran desprotonados se dan interacciones electrostáticas con las cargas positivas de los cationes metálicos. El pK_a del ácido algínico es de 3,42-3,74 (Rey-Castro, Herrero, & Sastre de Vicente, 2004). En las algas verdes y rojas los grupos carboxílicos son menos abundantes, en las verdes se encuentran en los ácidos glucurónicos de la matriz de polisacáridos, mientras que en las rojas en las agarpectinas. La menor cantidad de grupos carboxílicos en algas verdes y rojas explica que tengan una menor capacidad para retener cationes metálicos.

En las algas pardas el siguiente grupo más abundante se encuentra en los fucoidanos y es el ácido sulfónico. Este grupo solo es relevante en la retención de cationes metálicos cuando el pH es bajo.

Entre los metales pesados que pueden ser eliminados mediante esta técnica se encuentra el hierro bivalente, que será el adsorbato objetivo de este trabajo (Davis et al., 2003). Este se encuentra en las aguas residuales y algunos de sus compuestos como el $FeCl_2$ y el $FeSO_4$ pueden causar efectos tóxicos en concentraciones superiores a 200mg, y son letales para adultos con dosis de 10-50g (Merian & Clarkson, 1991). Es importante destacar también, que con esta técnica se podría obtener un material enriquecido con hierro que se podría emplear para eliminar metales aniónicos como el cromo y el arsénico (Cundy, Hopkinson, & Whitby, 2008). Además, también se podría emplear estas algas enriquecidas en hierro como abono

para las plantas, ya que este metal es un micronutriente esencial para estas, debido a que interviene en la síntesis de clorofila y mantiene la estructura de los cloroplastos y la actividad enzimática (Rout & Sahoo, 2015).

La bioadsorción de cationes divalentes se debe a un mecanismo de interacción fisicoquímico que se explica mediante el modelo de caja de huevos (*Figura 3*). Los cationes divalentes se unen mediante interacciones electrostáticas a dos cadenas de ácido gulurónico, ácido estructural del alginato, que presenta una estructura en zigzag. De esta forma el catión queda retenido entre las cadenas formando la estructura de la caja de huevos (Davis et al., 2003).

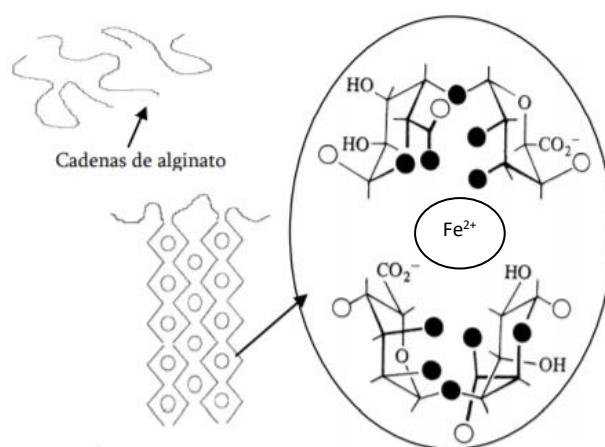


Figura 3. Modelo de caja de huevos en presencia de iones Fe²⁺ (círculos) (Carro de Diego, 2012).

1.1 FACTORES QUE AFECTAN A LA ADSORCIÓN

1.1.1 Influencia del pH

El pH es un factor muy importante en el proceso de bioadsorción, ya que este afecta tanto a la protonación del bioadsorbente como a la especiación del adsorbato.

Los grupos del adsorbente a los que se une el catión son grupos ácidos. Cuando el pH es bajo estos grupos se encuentran protonados, en consecuencia, están menos disponibles para la unión del metal, lo que explica que la adsorción de los metales aumente al aumentar el pH.

Por otro lado, el Fe²⁺ es estable en agua, pero, como se observa en el diagrama de Pourbaix del hierro (*Figura 4*), si aumenta el pH este precipita en forma de hidróxido, impidiendo su unión al adsorbente.

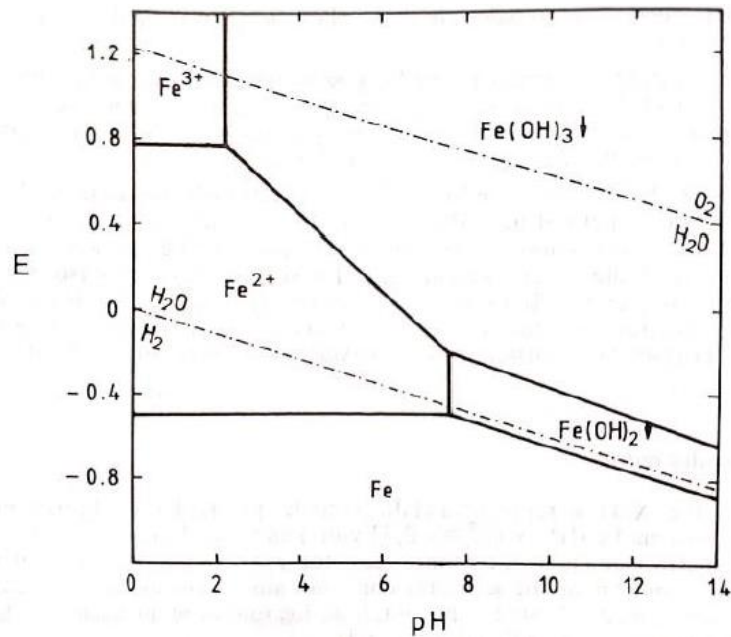


Figura 4. Diagrama de Pourbaix del hierro (Burriel Martí, Arribas Jimeno, & Hernández Méndez, 1994).

1.1.2 Influencia de la temperatura

Otro parámetro que puede afectar al proceso de adsorción es la temperatura. Sin embargo, este parámetro en ocasiones es depreciable o afecta de manera irregular al proceso. En algunos casos se ha registrado un aumento de la adsorción con la temperatura, lo que se debe a un aumento de la cantidad de sitios de unión o a un aumento de la afinidad adsorbato-adsorbente; mientras que en otros, se ha registrado lo contrario, ya que al aumentar la temperatura se puede ver afectada la estructura del bioadsorbente (Carro de Diego, 2012).

1.1.3 Influencia del tiempo

El proceso de bioadsorción va a depender también del tiempo en que estén en contacto adsorbato y adsorbente. Según la naturaleza de ambos el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio va a cambiar. Para que el tiempo de adsorción sea óptimo hay que tener en cuenta otros factores como la viscosidad, la temperatura, la proporción de reactivos frente a la de productos y la fuerza iónica. Normalmente el proceso de adsorción entre algas y cationes metálicos es breve, en unas pocas horas se alcanza el equilibrio (Carro de Diego, 2012; Herrero, Lodeiro, Rey-Castro, Vilariño, & Sastre de Vicente, 2005).

1.1.4 Influencia de la fuerza iónica

Otro factor importante a tener en cuenta es la fuerza iónica. Al aumentar la fuerza iónica disminuye tanto la protonación de los sitios de unión del bioadsorbente como la unión de los cationes metálicos a dichos sitios. Al aumentar la fuerza iónica aumenta la cantidad de iones en disolución, estos compiten con los protones y con los cationes metálicos por los sitios de unión, lo que explica que al aumentar la fuerza iónica disminuya la adsorción de metales (Schiewer & Wong, 2000).

Además, cuanto mayor sea la fuerza iónica, como ya se ha comentado, mayor será la presencia de iones en disolución. Estos iones pueden formar complejos con el catión metálico, lo que disminuye su capacidad de unirse al adsorbente (Carro de Diego, 2012).

1.2 ISOTERMA DE LANGMUIR

Cuando se realizan estudios de adsorción se busca conocer el mecanismo mediante el cual interactúa el adsorbato con el adsorbente, y cómo las condiciones del medio afectan a dicho proceso, para poder optimizar las distintas variables implicadas en el proceso. Para ello es necesario cuantificar la capacidad del adsorbente para unirse a los contaminantes en disolución. Esto se consigue mediante modelos matemáticos que permiten describir los resultados experimentales y determinar los parámetros que afectan al proceso experimental.

Estos modelos son las isotermas, que deben describir el mecanismo de adsorción y cómo influyen las variables que afectan al proceso (pH, fuerza iónica, etc.). Aunque la adsorción con biomasa sea un proceso más complejo y que en ocasiones se aleja de las condiciones ideales y suposiciones de los modelos, se emplean con frecuencia ya que permiten ajustar los datos experimentales de forma sencilla.

La capacidad de adsorción de un adsorbente consiste en la cantidad de adsorbato que es capaz de retener, y se expresa mediante la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente (Q_e):

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde V es el volumen de disolución del adsorbato en contacto con el adsorbente, C_i es la concentración inicial del adsorbato, C_e la concentración en el equilibrio y m la masa de adsorbente seco.

La adsorción de una especie M en fase líquida, sobre un sitio de unión A en fase sólida sigue la reacción:



Donde AM es el adsorbato M adsorbido en el sitio A . Se supone que la estequiometría de la reacción es 1:1.

Aplicando el potencial químico μ para cada especie en la disolución i y en la superficie del sólido s , se obtiene:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln [i] + RT \ln \gamma_i \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$\mu_{i,s} = \mu_{i,s}^0 + RT \ln [i_s] + RT \ln \gamma_{i,s} \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde μ_i^0 y $\mu_{i,s}^0$ son los potenciales estándar de la especie i en la disolución y en el sólido, respectivamente; y γ_i y $\gamma_{i,s}$ son los coeficientes de actividad de la especie i en la disolución y en el sólido.

En el equilibrio la variación de energía libre de Gibbs (ΔG) es cero, por lo que la variación de los potenciales también lo será:

$$\mu_{AM,s} - \mu_A - \mu_{M,s} = 0 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Sustituyendo por las ecuaciones 3 y 4 se obtiene la siguiente ecuación:

$$\mu_{AM,s}^0 - \mu_A^0 - \mu_{M,s}^0 + RT \ln \frac{[AM]}{[A][M]} \frac{\gamma_{AM,s}}{\gamma_A \gamma_{M,s}} = 0 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Despejando se obtiene:

$$\mu_{AM,s}^0 - \mu_A^0 - \mu_{M,s}^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción. Si se combinan las ecuaciones 6 y 7, se obtiene:

$$K_{eq} = \frac{[AM]}{[A][M]} \frac{\gamma_{AM,s}}{\gamma_A \gamma_{M,s}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Cuando la fase líquida y la sólida son no ideales, los coeficientes de actividad son distintos de 1. Para determinar el valor de estos en disolución se puede usar la ecuación de Debye-Hückel, que relaciona los valores de los coeficientes de actividad con la fuerza iónica.

La concentración de adsorbato y adsorbente en el equilibrio depende de la temperatura, por lo que se emplean las isotermas para expresar las relaciones de adsorción en el equilibrio. En estas se representa la cantidad de especie adsorbida (Q_e) frente a la concentración de esta especie en el equilibrio (C_e).

Existen varios modelos para modelizar los datos de una isoterma, pero en este trabajo se usará el de Langmuir.

En este modelo se hacen las siguientes suposiciones (Levine, 2014):

- La superficie del sólido es uniforme
- Las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí
- Las moléculas adsorbidas se localizan en sitios específicos y no se mueven por la superficie
- Sólo se adsorbe una monocapa
- En el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales

Con el modelo de Langmuir no se puede explicar el mecanismo de adsorción pero permite describir los datos experimentales y la capacidad de eliminación del adsorbato.

El modelo de isoterma de Langmuir se desarrolló desde un punto de vista cinético para la adsorción de gases sobre distintas superficies. Se puede llegar a una ecuación análoga que se adapte al mecanismo de este trabajo aplicando la Ley de Acción de masas a la reacción química que se plantea en la *Ecuación 2*:

$$K_M = \frac{[AM]}{[A][M]} = e^{\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)} \quad (\text{Ecuación 9})$$

donde K_M es la constante de equilibrio de la reacción.

El número máximo de sitios de adsorción $[A_t]$, viene dado por:

$$[A_t] = [A] + [AM] \quad (\text{Ecuación 10})$$

Combinando las *ecuaciones 9 y 10* se obtiene:

$$[AM] = [A_t] \frac{K_M[M]}{1+K_M[M]} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Teniendo en cuenta la definición de Q_e , como cantidad de contaminante adsorbido por unidad de masa del adsorbente y $Q_{m\acute{a}x}$ como la máxima cantidad adsorbida en las condiciones de trabajo, se obtiene:

$$Q_e = Q_{max} \frac{K_M[M]}{1+K_M[M]} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Esta ecuación es equivalente a la isoterma de Langmuir para un equilibrio de adsorción.

1.3 MODELOS CINÉTICOS

Los modelos cinéticos se emplean para conocer el mecanismo implicado en el proceso de adsorción y para poder determinar la etapa que controla la velocidad del proceso.

En la adsorción de especies en disolución se pueden distinguir, en general, tres etapas consecutivas: transporte del adsorbato hasta la superficie del adsorbente, difusión del adsorbato por los poros del adsorbente y adsorción a la superficie interior del adsorbente. Para poder describir el proceso es necesario conocer cuál es la etapa que controla la velocidad de la reacción.

El modelo de pseudo-primer orden y el de pseudo-segundo orden están entre los más empleados y los que ajustan mejor los datos experimentales de un estudio cinético de adsorción.

La ecuación de pseudo-primer orden se basa en la capacidad de adsorción del material adsorbente empleado. Esta ecuación de velocidad fue propuesta por Lagergen, y consiste en (Azizian, 2004):

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q) \quad (\text{Ecuación 13})$$

donde k_1 es la constante cinética de pseudo-primer orden, Q_e la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente y Q la cantidad de adsorbato retenido por gramo de adsorbente a un tiempo dado.

Integrando la ecuación 13 entre los límites $t=0$ y $t=t$; y $Q=0$ y $Q=Q$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{(Q_e - Q)}{Q_e} = -k_1 t \quad (\text{Ecuación 14})$$

Esta ecuación se puede linealizar:

$$\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - k_1 t \quad (\text{Ecuación 15})$$

En cuanto al modelo de pseudo-segundo orden, este considera que el adsorbato se elimina de la disolución exclusivamente mediante interacciones fisicoquímicas con el adsorbente. Tiene gran aplicación ya que reproduce los datos experimentales cinéticos de muchas situaciones de forma precisa y sencilla. A la ecuación de pseudo-segundo orden se puede llegar a partir de la siguiente expresión (Azizian, 2004):

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2 \quad (\text{Ecuación 16})$$

donde k_2 es la constante cinética de pseudo-segundo orden, Q_e la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente y Q la cantidad de adsorbato retenido por gramo de adsorbente a un tiempo dado.

Separando variables e integrando la ecuación 16 entre los límites $t=0$ y $t=t$; y $Q=0$ y $Q=Q$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (\text{Ecuación 17})$$

Esta ecuación se puede transformar en la ecuación de una recta:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Ecuación 18})$$

2. Parte experimental

2.1 PRETRATAMIENTO DEL BIOADSORBENTE

Las distintas especies de algas empleadas en el presente trabajo fueron recogidas en diferentes playas de Galicia. Una vez recogidas fueron lavadas dos veces con agua corriente y una vez con agua desionizada. Posteriormente, fueron secadas en una estufa a 60°C durante 24h, trituradas con un molino analítico y tamizadas para obtener fracciones entre 0,5 y 1 mm de tamaño.

Las especies empleadas fueron dos especies de algas verdes: *Ulva rigida* y *Codium tomentosum*; tres especies de algas pardas: *Fucus vesiculosus*, *Cystoseira baccata* y *Bifurcaria bifurcata*; y tres especies de algas rojas: *Gelidium sesquipedale*, *Chondrus crispus* y *Mastocarpus stellatus*.



Ilustración 1. Algas de la especie *Codium tomentosum* después de ser secadas en la estufa.

2.2 DETERMINACIÓN DE Fe^{2+}

La determinación del hierro bivalente se hará mediante la espectrofotometría UV-VIS utilizando el método estándar adaptado de la 1,10-fenantrolina (3500-Fe IRON, 2017). En este método se hace reaccionar el Fe^{2+} con un agente colorante, la 1,10-fenantrolina, formándose un complejo, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (Figura 5), que presenta un color rojizo. Así, la cantidad de hierro (II) se puede determinar midiendo la absorbancia del complejo coloreado que se forma.

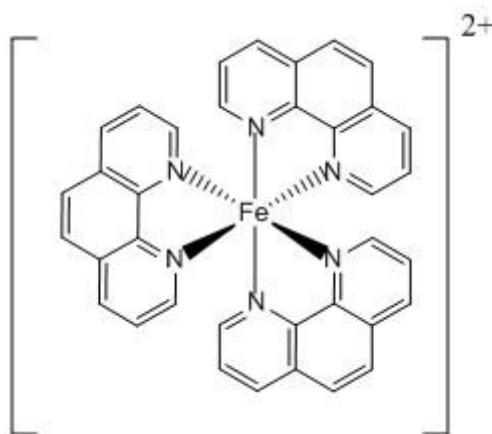


Figura 5. Complejo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (Payne, Stibrany, & Holder, 2007)

Para determinar la concentración de Fe^{2+} de forma espectrofotométrica es necesario trabajar en el máximo de absorción del complejo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, que es de 510 nm como se puede ver en el gráfico 1. Trabajando a la longitud de onda del máximo de

absorción se reduce el error experimental, debido a que en este punto pequeñas variaciones en la longitud de onda van a generar variaciones de absorbancia mínimas.

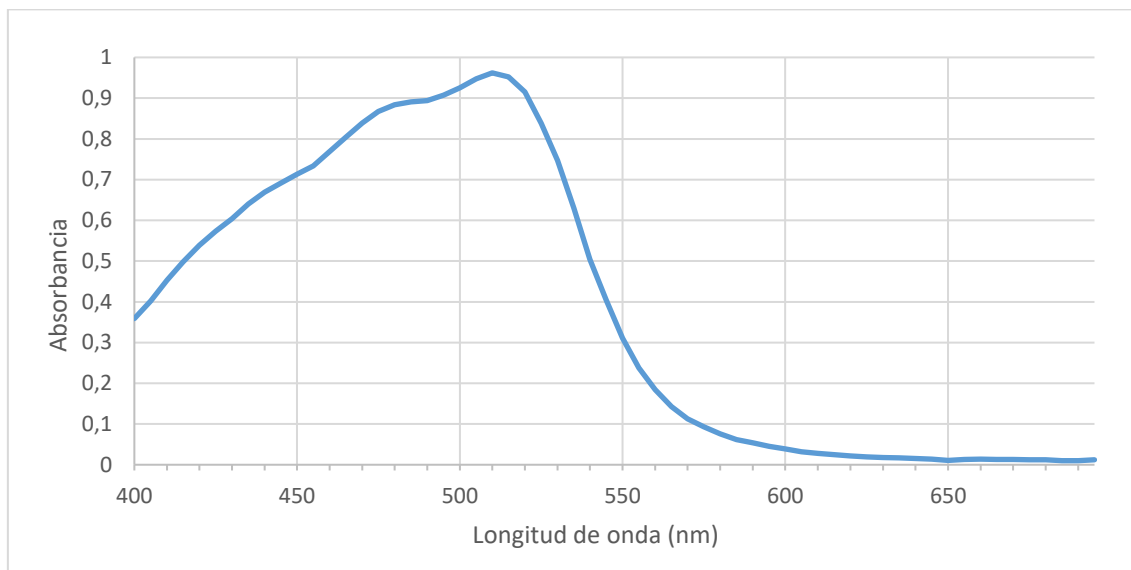


Gráfico 1. Espectro de absorción Fe (II)-fenantrolina

Sabiendo cuál es el máximo de absorción del complejo, el siguiente paso es realizar una recta de calibrado (*Gráfico 2*) que nos permita relacionar los valores de absorbancia con la concentración de Fe^{2+} presente en la muestra.

Para ello se prepara una disolución de 10 mg/L de hierro (II) a partir de la sal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, PA-ACS). Por otro lado, se prepara una disolución de 1,10-fenantrolina disolviendo 0,5 g de 1,10-fenantrolina monohidratada (Panreac, PA-ACS) en 10 ml de metanol, que se llevan a 100 ml con agua desionizada. Por último, se prepara una disolución tampón de ácido acético y acetato de sodio 0,1 M, a partir de ácido acético glacial purísimo (Panreac, PRS) y acetato sódico trihidratado (Panreac, PRS).

En matraces de 10 ml se añaden distintos volúmenes de la disolución de 10 mg/l de Fe^{2+} , obteniendo así distintas concentraciones de hierro que van desde 0,5 mg/l a 5 mg/l. Además, se añaden 0,75 ml de la disolución de fenantrolina y 3 ml de la disolución tampón. Para cada una de las concentraciones de hierro empleadas se mide la absorbancia. Los resultados obtenidos se emplean para realizar la recta de calibrado (*Gráfico 2*).

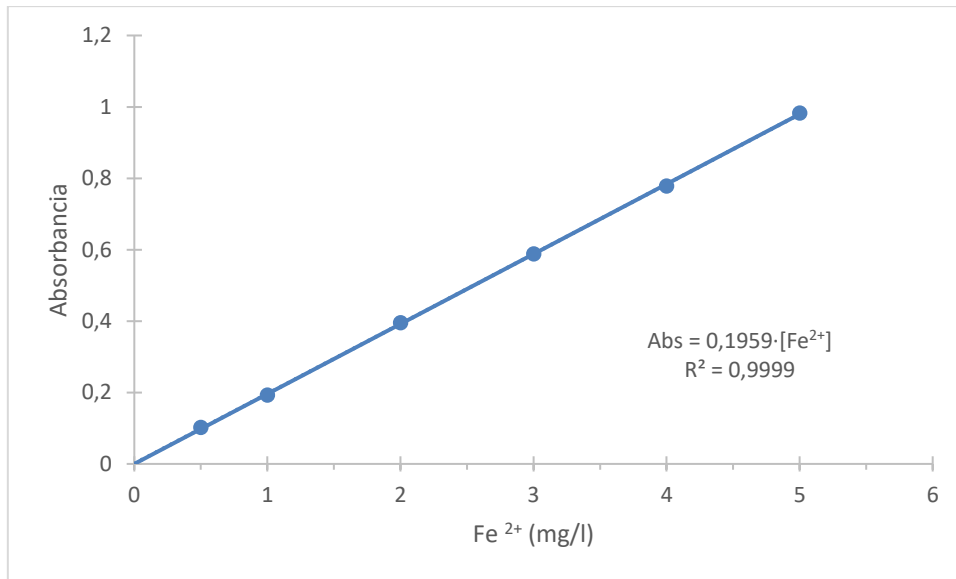


Gráfico 2. Recta de calibrado del Fe^{2+} en fenantrolina.

2.3 BARRIDO CON DISTINTOS TIPOS DE ALGAS

El primer paso en el estudio de adsorción consiste en determinar la eficacia del bioadsorbente para eliminar el adsorbato de la disolución. Para ello se realizó un barrido con las ocho especies de algas citadas en el apartado de *Pretratamiento del bioadsorbente*.

El procedimiento seguido consistió en poner en un matraz Erlenmeyer 0,1 g del bioadsorbente y 50 mL de una disolución de Fe^{2+} de 250 mg/L. Este matraz se dejó en agitación durante un día (*Ilustración 2*). Transcurrido ese tiempo se determinó de forma espectrofotométrica la cantidad de Fe^{2+} presente en la disolución.

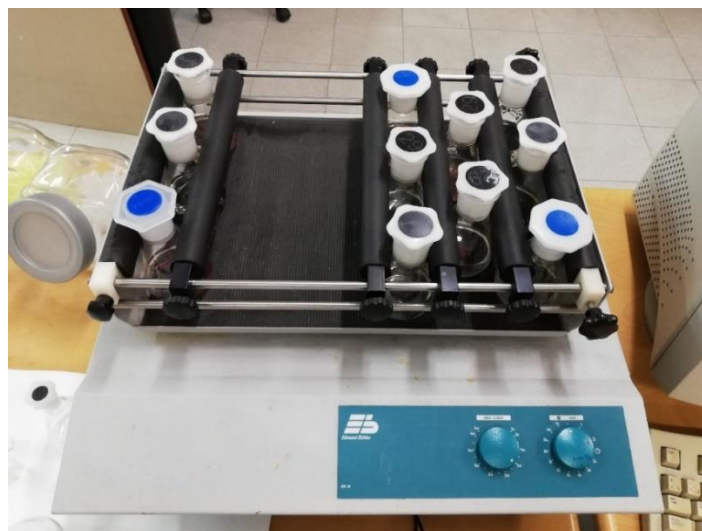


Ilustración 2. Agitador orbital con muestras para el barrido de materiales.

En la segunda réplica se llevó a cabo un experimento para comprobar si el material en suspensión podía afectar al resultado de la medida de la absorbancia. Para ello en cada muestra se cogieron dos alícuotas, una de ellas se centrifugó durante 3 minutos a 3000 rpm y después se midió la absorbancia del sobrenadante, y a la otra se le hizo la medida directamente sin centrifugar.

2.4 ESTUDIO CINÉTICO

El objetivo del estudio cinético es determinar el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio de adsorción con cada alga empleada y analizar las diferencias entre estas. Para ello emplearemos las algas de cada tipo que mayor adsorción presentaron en el barrido. Se cogió 0,1 g de cada una de ellas y se pusieron en matraces Erlenmeyer. A cada matraz se añadió 50 mL de una disolución de Fe^{2+} de 100 mg/L. Los matraces se mantuvieron en agitación y cada poco tiempo se fueron tomando medidas de la concentración de Fe^{2+} y del pH de la disolución. Esto se mantuvo hasta que los valores de la absorbancia permanecían constantes, momento en el que se detuvo el experimento.

2.5 DEPENDENCIA DEL pH

El pH de la disolución influye de manera significativa en el mecanismo de adsorción, por lo que es necesario estudiar la variación de la adsorción en función del pH. Para estudiar su efecto, se realizaron medidas de adsorción a pH comprendidos entre 1 y 7.

Para ello, se pusieron en contacto en matraces Erlenmeyer varias disoluciones de Fe^{2+} de 100 mg/L con 0,1 g de bioadsorbente, ajustándoles a cada una el pH en un rango de valores citado anteriormente, mediante la adición de distintos volúmenes de NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M. La disolución de HCl 0,1 M se preparó a partir de HCl al 37% (Panreac, PA-ACS-ISO), mientras que la de NaOH se preparó a partir de hidróxido sódico en lentejas (NaOH para análisis, Panreac, ACS-ISO).

Los matraces se llevaron a agitación. Cada cierto tiempo se controló que el pH se mantuviera constante, si no era así, se añadían pequeños volúmenes de las disoluciones de NaOH y HCl. Una vez transcurrido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se toma una muestra de la disolución y se determina su concentración de Fe^{2+} mediante espectrofotometría.

3. Resultados y discusión

3.1 BARRIDO CON DISTINTOS TIPOS DE ALGAS

Al realizar un barrido con varias algas de cada tipo podemos determinar qué tipo de alga presenta una mayor adsorción y, además, saber qué alga adsorbe más dentro de cada tipo.

Los resultados obtenidos con el barrido con los distintos tipos de algas se resumen en los *Gráficos 3 y 4*. En el primero se refleja el porcentaje de eliminación de Fe^{2+} de la disolución que se calcula de la forma siguiente:

$$\%Eliminación = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 19})$$

donde C_0 es la concentración inicial de Fe^{2+} y C_e es la concentración de Fe^{2+} en el equilibrio.

En el *gráfico 4* se refleja la cantidad de Fe^{2+} adsorbido por unidad de masa de alga (Q_e) de los tres tipos de algas.

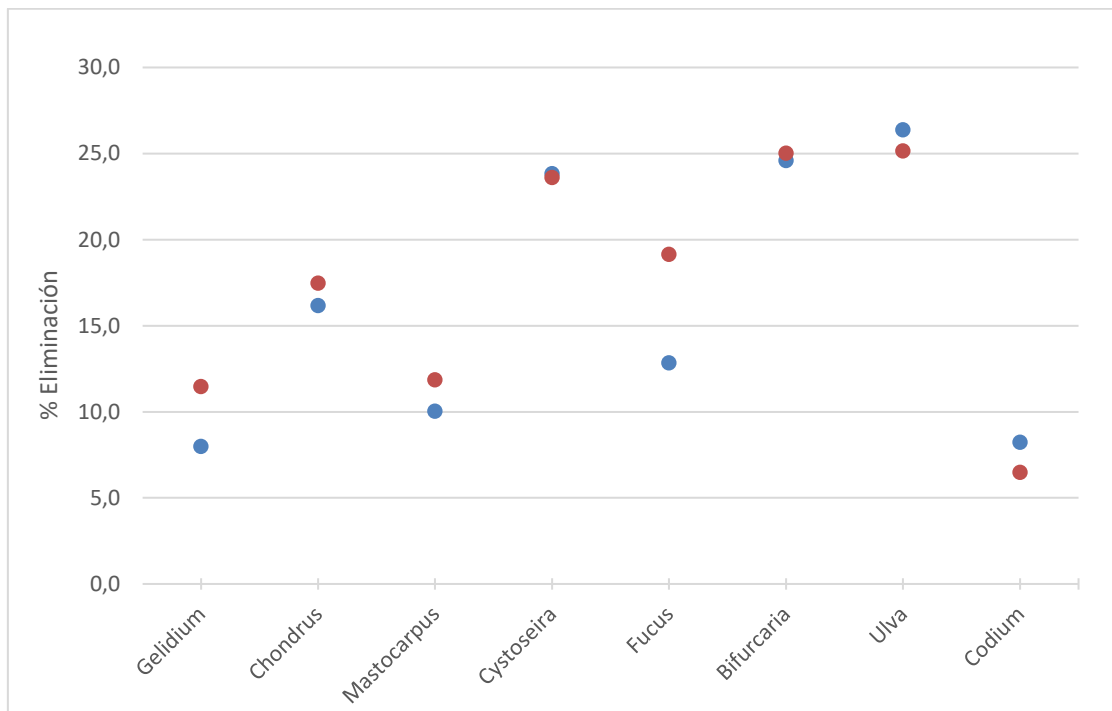


Gráfico 3. Porcentaje de eliminación de Fe^{2+} de la disolución de los distintos tipos de algas. En rojo la media de las dos réplicas en las que se centrifugó antes de hacer la medida de la absorbancia. En azul los valores de la segunda réplica pero sin centrifugar antes de hacer la medida.

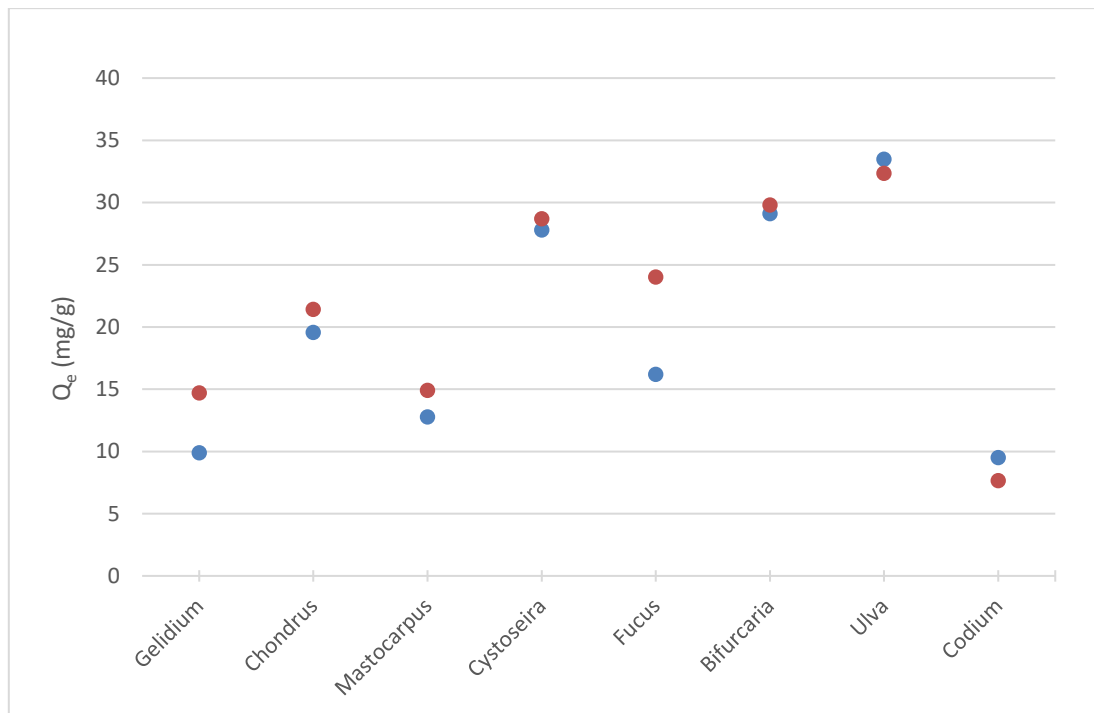


Gráfico 4. Cantidad de Fe²⁺ adsorbido por unidad de masa de alga (Q_e) en mg/g de los distintos tipos de algas. En rojo la media de las dos réplicas en las que se centrifugó antes de hacer la medida de la absorbancia. En azul los valores de la segunda réplica pero sin centrifugar antes de hacer la medida.

Observando los gráficos 3 y 4, podemos determinar qué especie de alga presentó una mayor adsorción dentro de los tres tipos de algas. El alga parda con mayor adsorción fue *Bifurcaria bifurcata*; de las rojas fue *Chondrus crispus*; y de las verdes *Ulva rigida*. Podemos afirmar, además, que las algas pardas adsorben más que las algas rojas. Esto es debido a que, como se comentó en el apartado de la *Introducción*, las algas pardas presentan más grupos carboxílicos que las algas rojas. Estos grupos carboxílicos son los principales responsables de la adsorción en algas, seguidos de los grupos sulfonatos. Sin embargo, dentro de las algas verdes se observa una gran diferencia entre la adsorción del alga *Ulva rigida* y del alga *Codium tomentosum*. La primera presenta una adsorción muy elevada, similar a la de las algas pardas. Mientras que la segunda tiene una adsorción menor que las algas rojas.

Una posible explicación a la diferencia de adsorción entre las dos especies de algas verdes podría deberse a la diferente composición del polisacárido presente en la matriz amorfa de su pared celular, el ulvano. Este polisacárido tiene distinta composición en función del alga en la que se encuentra. De forma general se pueden distinguir dos grupos: ulvanos ricos en ácidos urónicos (ácido glucurónico y ácido idurónico) que contienen también ramnosa, xilosas y a veces galactosa; y ulvanos pobres en ácido urónico que presentan una composición con mayor cantidad de

galactosa, arabinosa y, en algunos casos, xilosa. En el primer grupo se incluyen las algas del género *Ulva*, *Monostroma*, *Gayralia* y *Acetabularia*. Mientras que en el segundo se encuentran los géneros *Caulerpa*, *Codium*, y *Bryopsis* (Domozych et al., 2012; Fernández, 2012).

Los ácidos urónicos como se ha comentado en la *Introducción* presentan grupos carboxílicos, que son los principales responsables de la adsorción en algas. Por lo tanto la elevada cantidad de estos en el alga *Ulva rigida* explica que presente una adsorción elevada, similar a la de las algas pardas. Al contrario de *Codium tomentosum*, cuya baja concentración explica lo opuesto.

Por otro lado, en los *gráficos 3 y 4* podemos observar que las diferencias entre los resultados centrifugando o no antes de medir la absorbancia son, en general, muy pequeñas. En consecuencia, podemos concluir que la presencia de material en suspensión es pequeña y no afecta a la medida. Únicamente, en el alga *Fucus vesiculosus* hay una diferencia más importante. Esto puede deberse a que cuando se trituró generó más fragmentos que quedaron en suspensión al ponerla en disolución, lo que afecta a la medida de la absorbancia.

3.2 ESTUDIO CINÉTICO

Los estudios cinéticos se hicieron con el objetivo de determinar el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio de adsorción para cada alga empleada. La capacidad de adsorción depende del tiempo de contacto entre el alga y el catión metálico.

En el presente trabajo se hizo el estudio con las algas que presentaron una mayor adsorción dentro de cada tipo: el alga verde *Ulva rigida*, el alga parda *Bifurcaria bifurcata* y el alga roja *Chondrus crispus*. Los resultados para las distintas algas se representaron de dos formas. Por un lado se representó la concentración de Fe^{2+} en disolución (C) frente al tiempo (*Gráficos 5, 7 y 9*). Y, por otro, se representó la cantidad de Fe^{2+} adsorbido por unidad de masa de alga (Q) en función del tiempo (*Gráficos 6, 8 y 10*).

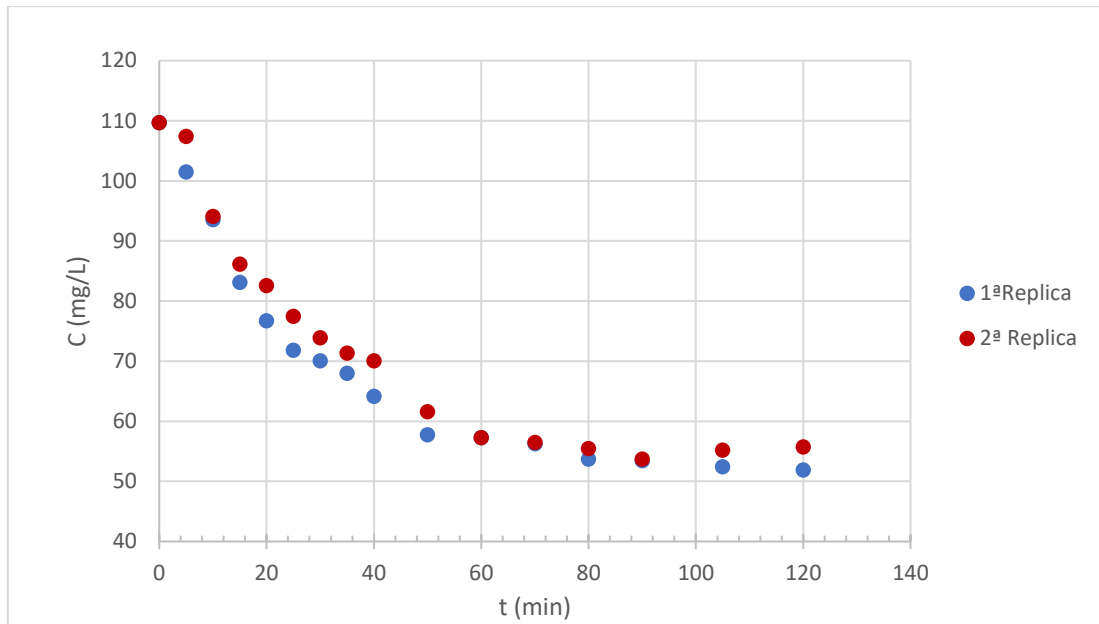


Gráfico 5. Variación de la concentración Fe^{2+} en disolución (C) en el alga *Bifurcaria bifurcata* a lo largo del tiempo. En azul los valores de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

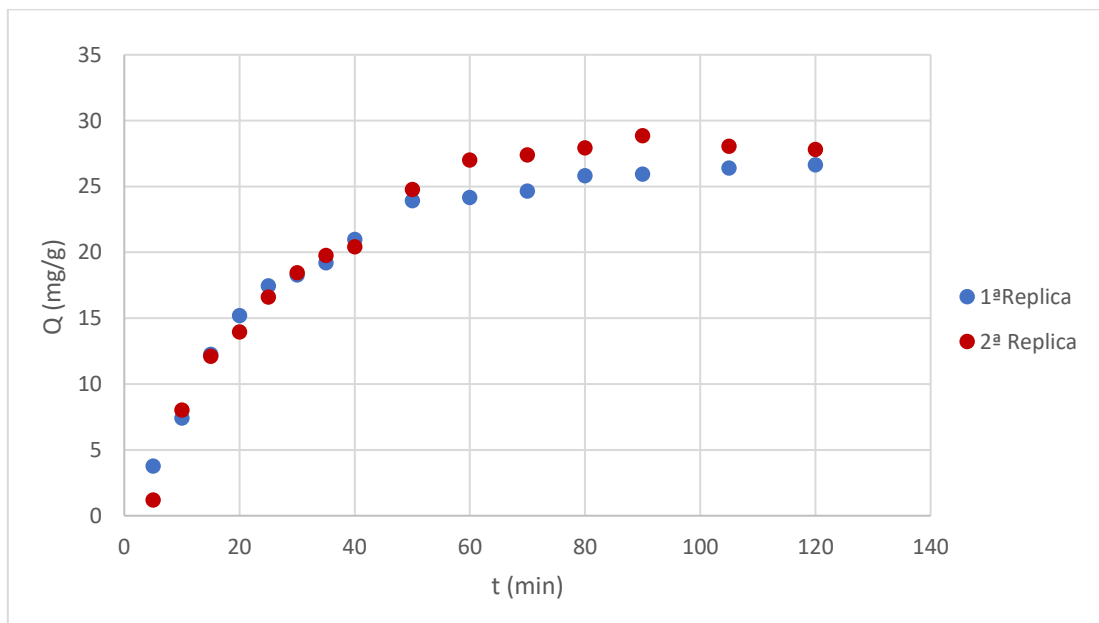


Gráfico 6. Variación de la cantidad de Fe^{2+} adsorbido por unidad de masa de alga *Bifurcaria bifurcata* (Q) en mg/g a lo largo del tiempo. En azul los valores de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

En los gráficos 5 y 6, que se corresponden con el alga *Bifurcaria bifurcata*, se puede ver que el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio de adsorción es de aproximadamente 90 minutos.

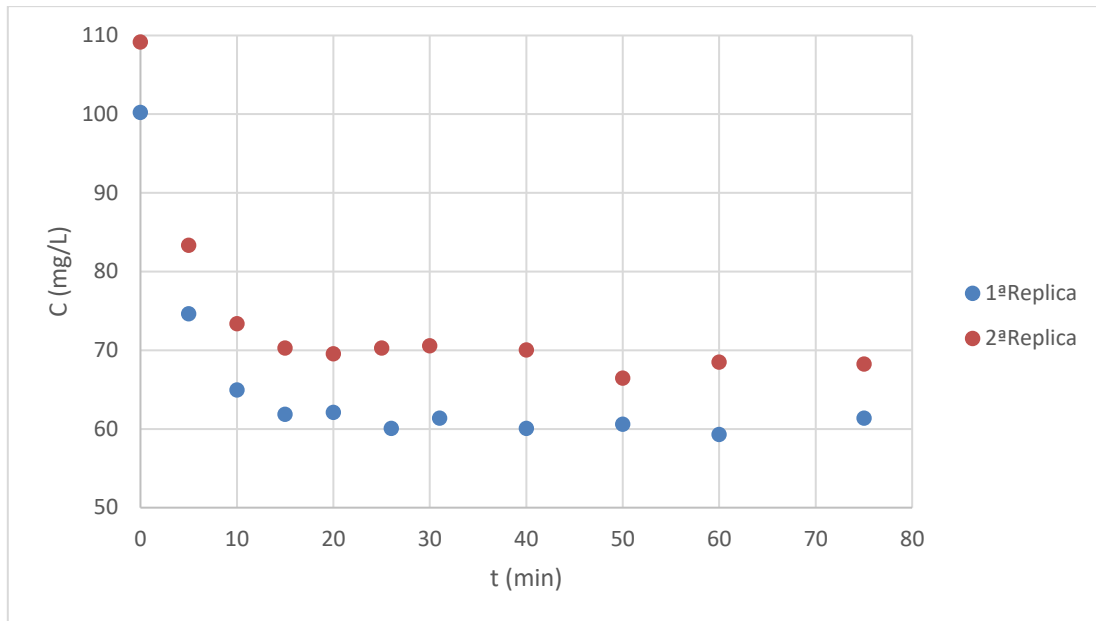


Gráfico 7. Variación de la concentración Fe²⁺ en disolución (C) en el alga *Chondrus crispus* a lo largo del tiempo. En azul los valores de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

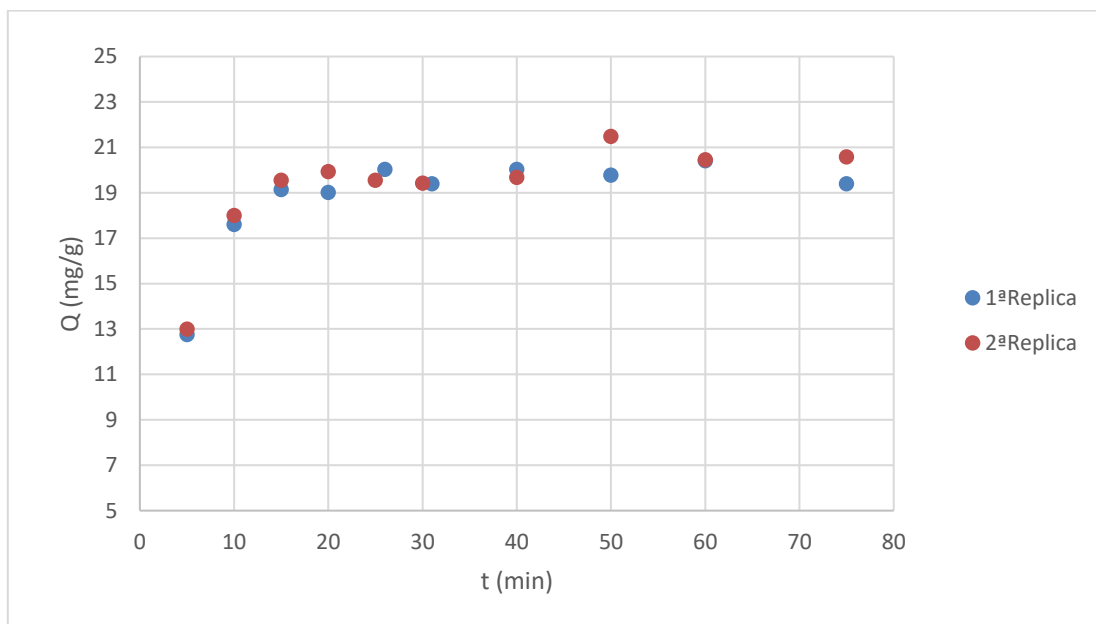


Gráfico 8. Variación de la cantidad de Fe²⁺ adsorbido por unidad de masa de alga *Chondrus crispus* (Q) en mg/g a lo largo del tiempo. En azul los valores de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

En el caso del alga roja *Chondrus crispus*, cuyos resultados se resumen en los Gráficos 7 y 8, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción es de unos 30 minutos.

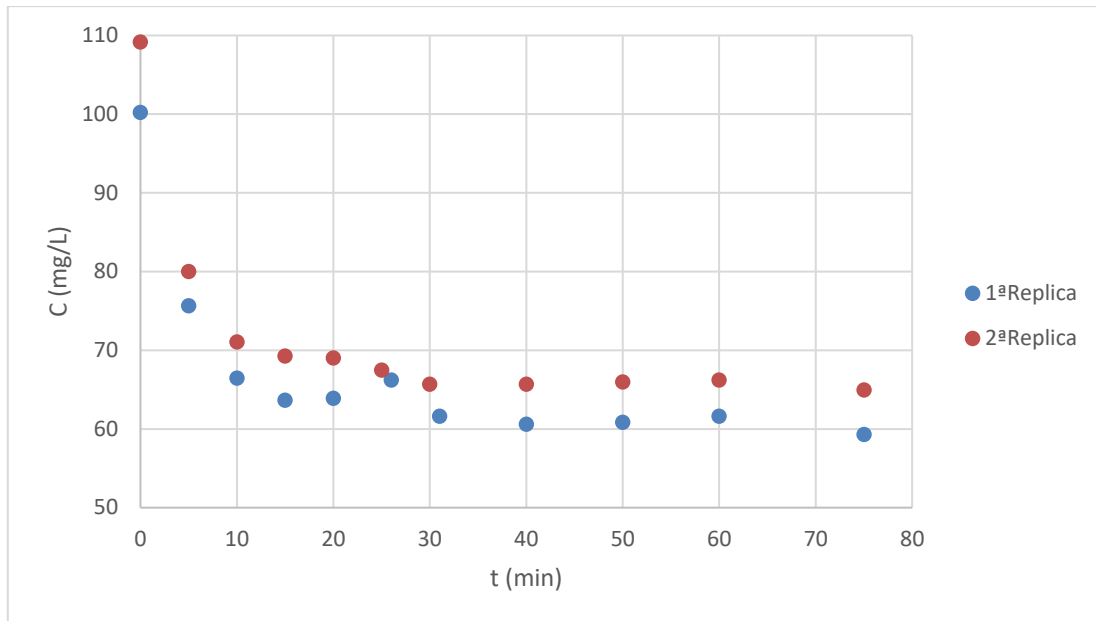


Gráfico 9. Variación de la concentración Fe^{2+} en disolución (C) en el alga *Ulva rigida* a lo largo del tiempo. En azul los valores de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

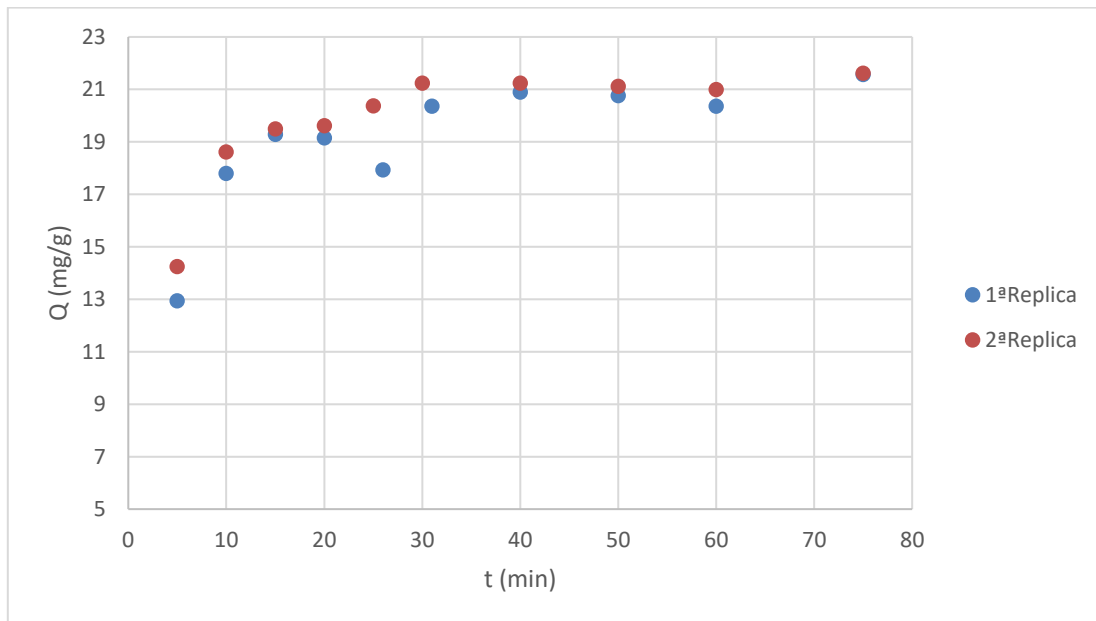


Gráfico 10. Variación de la cantidad de Fe^{2+} adsorbido por unidad de masa de alga *Ulva rigida* (Q) en mg/g a lo largo del tiempo. En azul los valores de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

Por último, para el alga verde *Ulva rigida* (Gráficos 9 y 10) el equilibrio de adsorción se alcanza en unos 30 minutos.

Podemos concluir por tanto que el proceso de adsorción entre algas y el catión Fe^{2+} es bastante rápido, el equilibrio se alcanza en 90 minutos o menos, lo mismo sucede entre algas y otros cationes metálicos como el mercurio (Carro de Diego, 2012;

Herrero et al., 2005), el cadmio (Herrero et al., 2008; Lodeiro et al., 2005) o el cromo (VI) (López-García, Lodeiro, Herrero, & Sastre de Vicente, 2012).

Para las cinéticas de cada alga, que se representan en los gráficos anteriores (Gráficos 5-10), podemos determinar el valor de Q_e , la cantidad de hierro adsorbido por unidad de masa del adsorbente, y de las constantes cinéticas (k). Para ello se pueden emplear dos modelos cinéticos, el de pseudo-primero orden y el de pseudo-segundo orden. Además, dentro de cada modelo se puede hacer un ajuste no lineal y uno lineal.

En cuanto al ajuste no lineal para el modelo de pseudo-segundo orden (Gráficos 11-13) es necesario emplear la ecuación 17 y los datos experimentales de Q (cantidad de adsorbato retenido por gramo de adsorbente a un tiempo dado) a distintos tiempos. De cada alga se hicieron dos réplicas y posteriormente se hizo la media de los valores de Q_e y de la constante cinética de pseudo-segundo orden (k_2) obtenidos. Estos resultados se resumen en la tabla 1.

Observando los gráficos del 11 al 13 podemos concluir que para las tres algas estudiadas los datos experimentales presentan una cinética que se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden.

		Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Réplica 1	33,8±1,1	0,00114±0,00004	0,9817
	Réplica 2	39±2	0,00075±0,00004	0,9667
	Media	36,4±1,6	0,00095±0,00004	0,9742
<i>Chondrus crispus</i>	Réplica 1	21,6±0,5	0,0164±0,0018	0,9202
	Réplica 2	22,0±0,6	0,016±0,002	0,8865
	Media	21,8±0,5	0,0163±0,0019	0,9034
<i>Ulva rigida</i>	Réplica 1	22,0±0,5	0,0150±0,0019	0,8876
	Réplica 2	22,4±0,3	0,0175±0,0013	0,9588
	Media	22,2±0,4	0,0163±0,0016	0,9232

Tabla 1. Resultados ajuste no lineal modelo pseudo-segundo orden para los tres tipos de algas estudiadas. Valores de k_2 y Q_e .

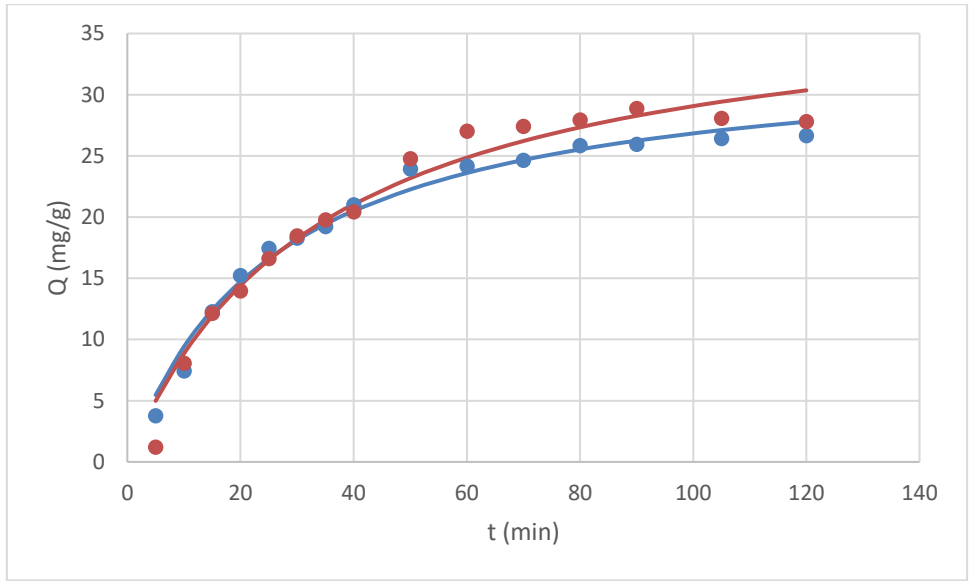


Gráfico 11. Ajuste no lineal modelo pseudo-segundo orden para el alga *Bifurcaria bifurcata*. En azul la primera réplica y en rojo la segunda.

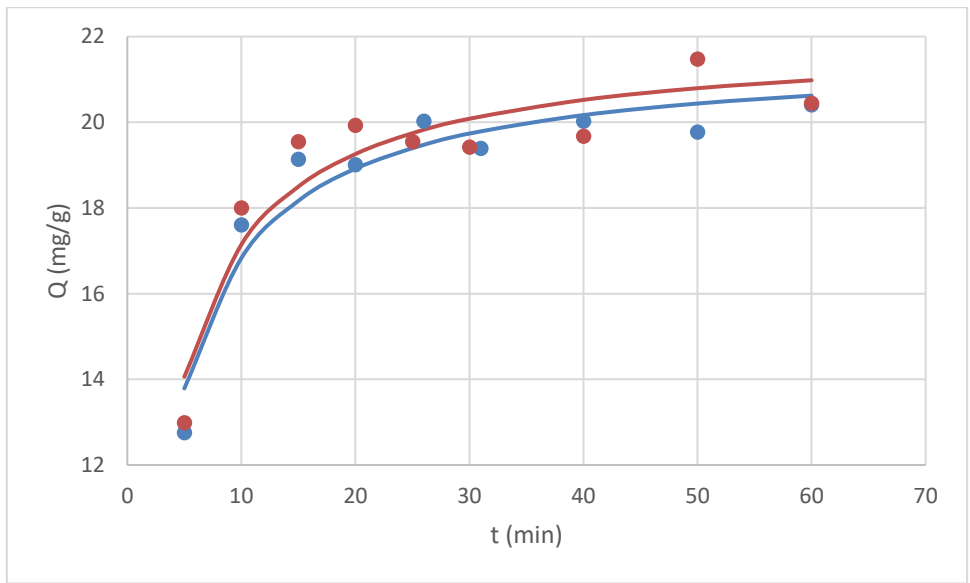


Gráfico 12. Ajuste no lineal modelo pseudo-segundo orden para el alga *Chondrus crispus*. En azul la primera réplica y en rojo la segunda.

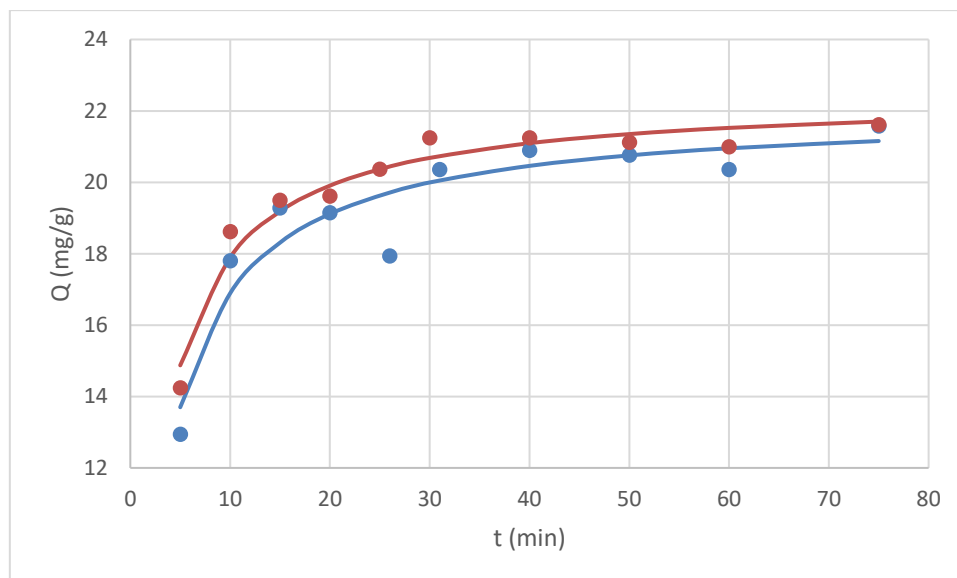


Gráfico 13. Ajuste no lineal modelo pseudo-segundo orden para el alga *Ulva rigida*. En azul la primera réplica y en rojo la segunda.

Para obtener los valores de Q_e y de la constante cinética de pseudo-segundo orden (k_2) mediante un ajuste lineal para el modelo de pseudo-segundo orden es necesario emplear la ecuación linealizada del modelo (ecuación 18) y los datos de Q a distintos tiempos (Gráficos 14-16). Para cada alga se hicieron dos réplicas y posteriormente se hizo la media de los valores de las constantes obtenidos. Dichos valores se resumen en la tabla 2.

Observando los gráficos del 14 al 16 podemos concluir que los datos experimentales para las tres algas se ajustan a la linealización del modelo de pseudo-segundo orden, todas ellas presentan coeficientes de correlación muy elevados (del orden de 0,9).

		Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Réplica 1	34,3±1,3	0,00102±0,00012	0,9805
	Réplica 2	37,1±1,5	0,00089±0,00011	0,9804
	Media	35,7±1,4	0,00096±0,00011	0,9805
<i>Chondrus crispus</i>	Réplica 1	21,4±0,5	0,019±0,004	0,9972
	Réplica 2	20,8±0,6	0,027±0,011	0,9960
	Media	21,1±0,5	0,023±0,007	0,9966
<i>Ulva rigida</i>	Réplica 1	22,1±1,1	0,014±0,006	0,9880
	Réplica 2	22,8±0,3	0,016±0,002	0,9989
	Media	22,4±0,7	0,015±0,004	0,9935

Tabla 2. Resultados ajuste lineal modelo pseudo-segundo orden para los tres tipos de algas estudiadas. Valores de k_2 y Q_e .

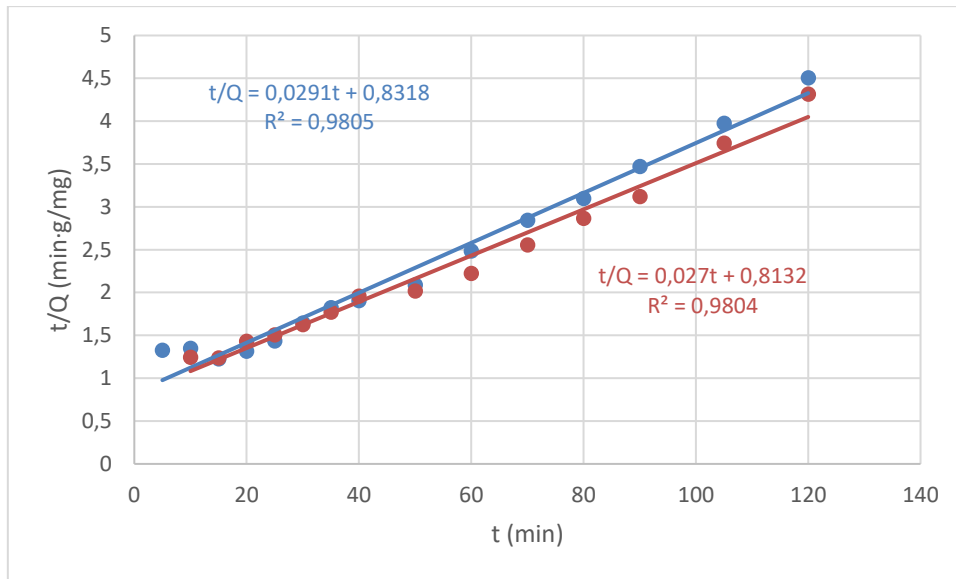


Gráfico 14. Ajuste lineal modelo pseudo-segundo orden para del alga *Bifurcaria bifurcata*. En azul los datos de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

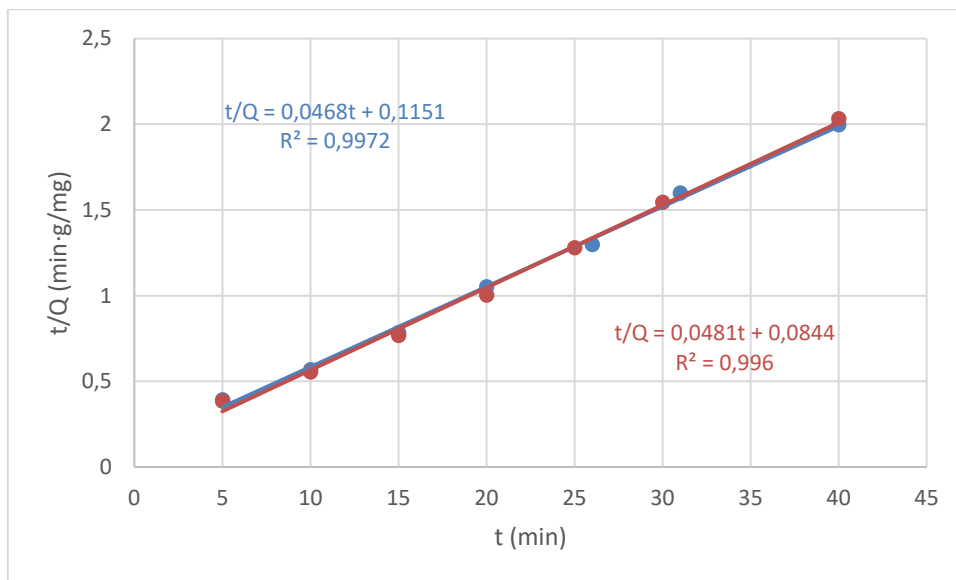


Gráfico 15. Ajuste lineal modelo pseudo-segundo orden el alga *Chondrus crispus*. En azul los datos de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

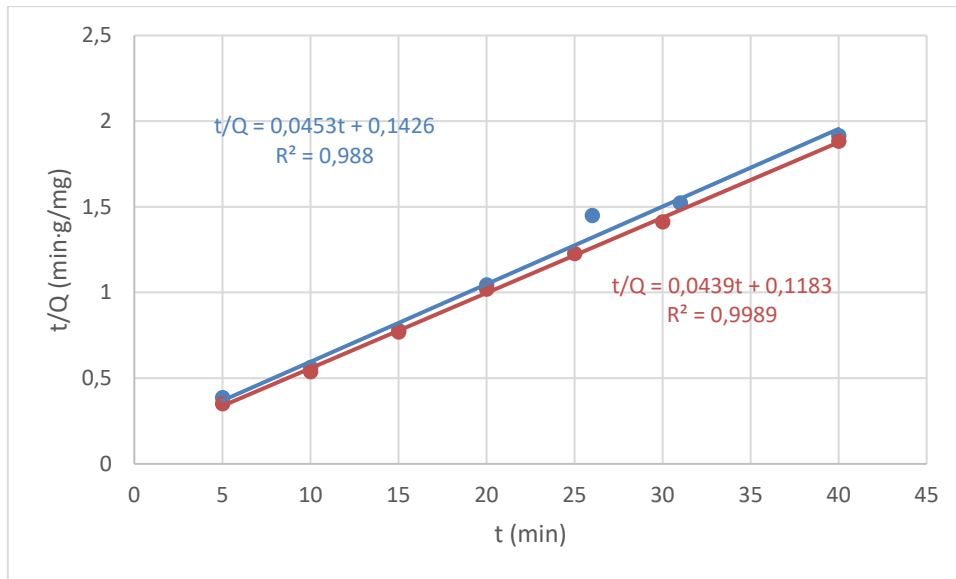


Gráfico 16. Ajuste lineal modelo pseudo-segundo orden para el alga *Ulva rigida*. En azul los datos de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

Para realizar el ajuste no lineal para el modelo de pseudo-primero orden partimos de la ecuación 14. Pero para poder hacerlo es necesario representar Q frente al tiempo por lo que es necesario hacer una serie de modificaciones, que consisten en eliminar los logaritmos neperianos, que se explican a continuación:

$$\ln \frac{(Q_e - Q)}{Q_e} = -k_1 t \quad (\text{Ecuación 14})$$

$$\frac{Q_e - Q}{Q_e} = e^{-k_1 \cdot t} \quad (\text{Ecuación 20})$$

$$Q = Q_e - Q_e \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (\text{Ecuación 21})$$

En esta ocasión también se hicieron dos réplicas para cada alga y posteriormente se hizo la media de los valores de las constantes obtenidos. Los resultados obtenidos se recogen en la *tabla 3*.

		Q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Réplica 1	26,9	0,03867
	Réplica 2	29,9	0,03205
	Media	28,4	0,03536
<i>Chondrus crispus</i>	Réplica 1	19,9	0,20784
	Réplica 2	20,2	0,21104
	Media	20,0	0,20944
<i>Ulva rigida</i>	Réplica 1	20,0	0,20786
	Réplica 2	20,8	0,22346
	Media	20,4	0,21566

Tabla 3. Resultados ajuste no lineal modelo pseudo-primer orden para los tres tipos de algas estudiadas. Valores de k_1 y Q_e .

En los *gráficos* del 17 al 19 podemos ver que los datos experimentales para las tres algas empleadas en el estudio se ajustan al modelo cinético de pseudo-primer orden.

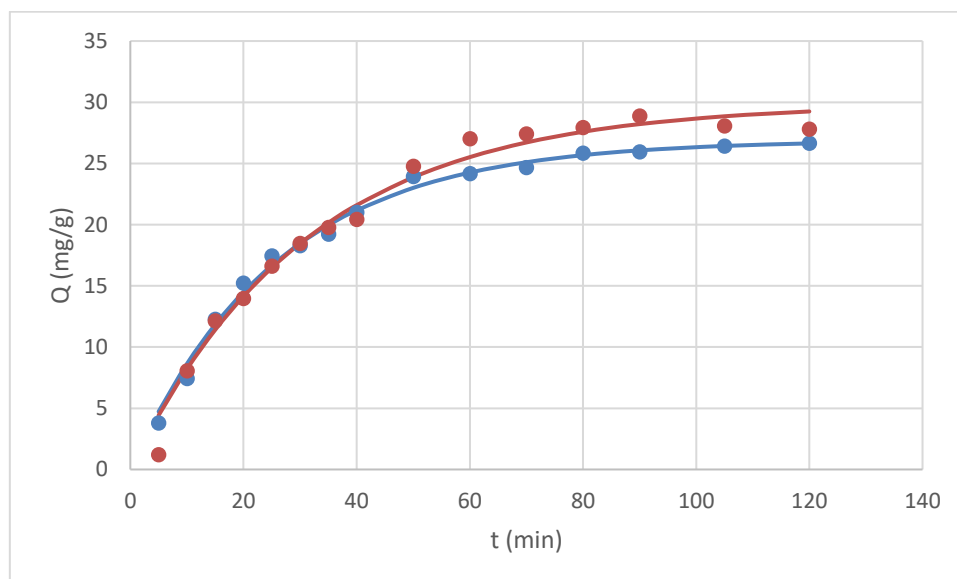


Gráfico 17. Ajuste no lineal modelo pseudo-primer orden para el alga *Bifurcaria bifurcata*. En azul la primera réplica y en rojo la segunda.

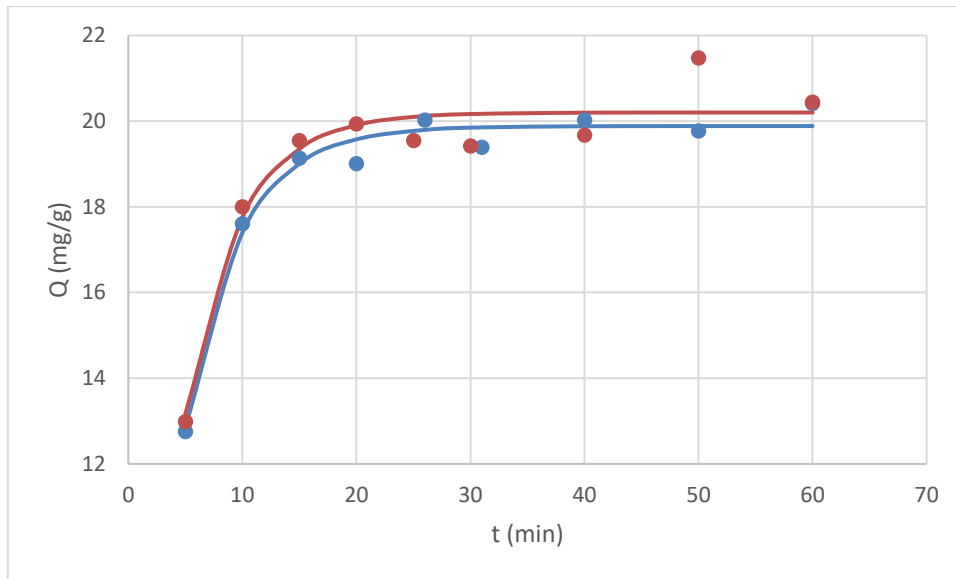


Gráfico 18. Ajuste no lineal modelo pseudo-primer orden para el alga *Chondrus crispus*. En azul la primera réplica y en rojo la segunda.

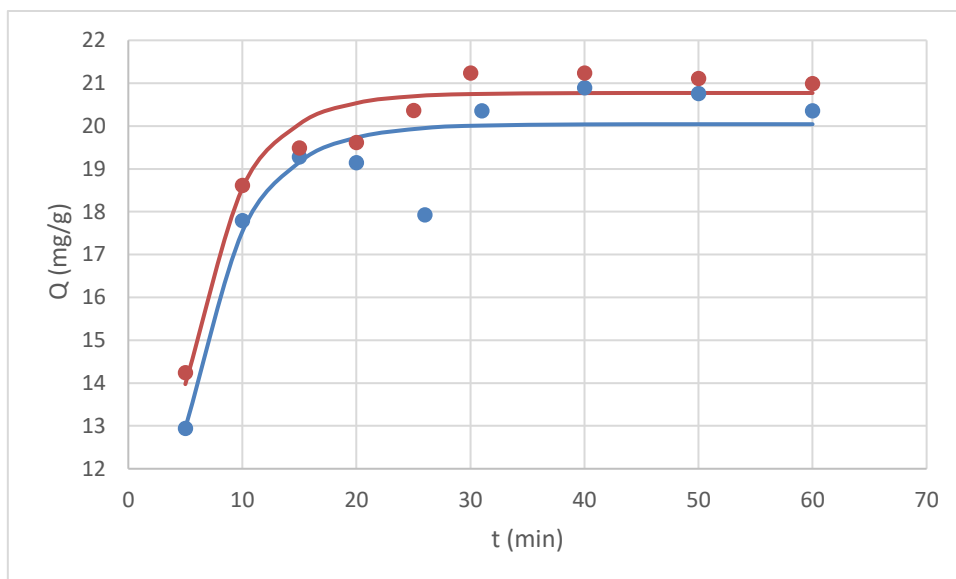


Gráfico 19. Ajuste no lineal modelo pseudo-primer orden para el alga *Ulva rigida*. En azul la primera réplica y en rojo la segunda.

Para obtener los valores de Q_e y de la constante cinética de pseudo-primer orden (k_1) mediante un ajuste lineal para el modelo de pseudo-primer orden es necesario emplear la ecuación linealizada del modelo (ecuación 15) y los datos de Q a distintos tiempos (Gráficos 20-22). Para poder hacer el ajuste le damos a Q_e el valor experimental de Q a tiempo infinito, es decir, el valor al mayor tiempo posible obtenido experimentalmente. Los valores de las constantes obtenidos se resumen en la *tabla 4*.

Observando los resultados que se recogen en los *gráficos 20-22* podemos concluir que los datos experimentales para las tres algas se ajustan a la linealización del

modelo de pseudo-primer orden, todas ellas presentan coeficientes de correlación elevados (del orden de 0,9).

		Q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	r^2
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Réplica 1	29,4	0,04325	0,9857
	Réplica 2	37,6	0,04581	0,9798
	Media	33,5	0,04453	0,9823
<i>Chondrus crispus</i>	Réplica 1	10,8	0,11756	0,9352
	Réplica 2	12,7	0,11404	0,8420
	Media	11,8	0,11580	0,8886
<i>Ulva rigida</i>	Réplica 1	8,5	0,06471	0,9322
	Réplica 2	8,9	0,08611	0,9104
	Media	8,7	0,07541	0,9213

Tabla 4. Resultados ajuste lineal modelo pseudo-primer orden para los tres tipos de algas estudiadas. Valores de k_1 y Q_e .

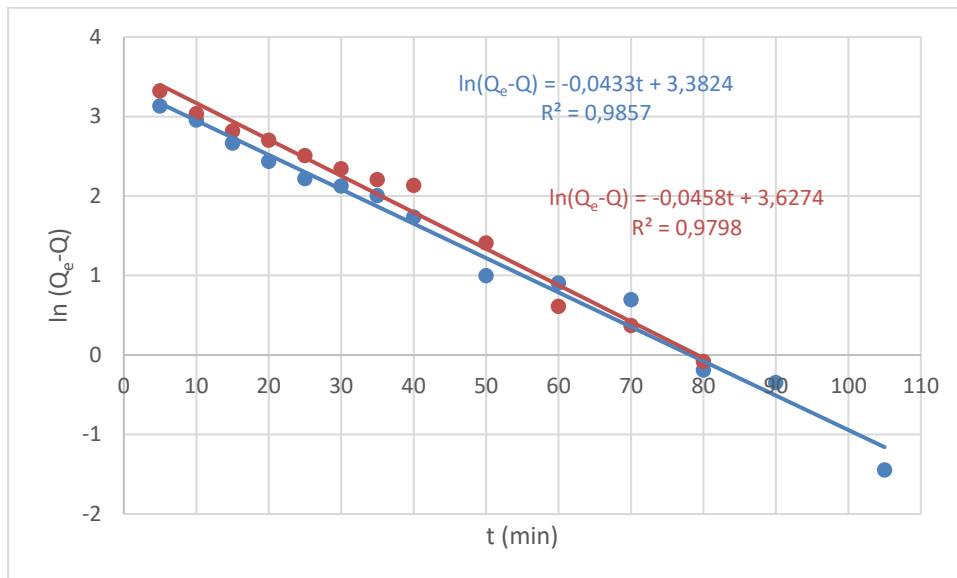


Gráfico 20. Ajuste lineal modelo pseudo-primer orden para el alga *Bifurcaria bifurcata*. En azul los datos de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

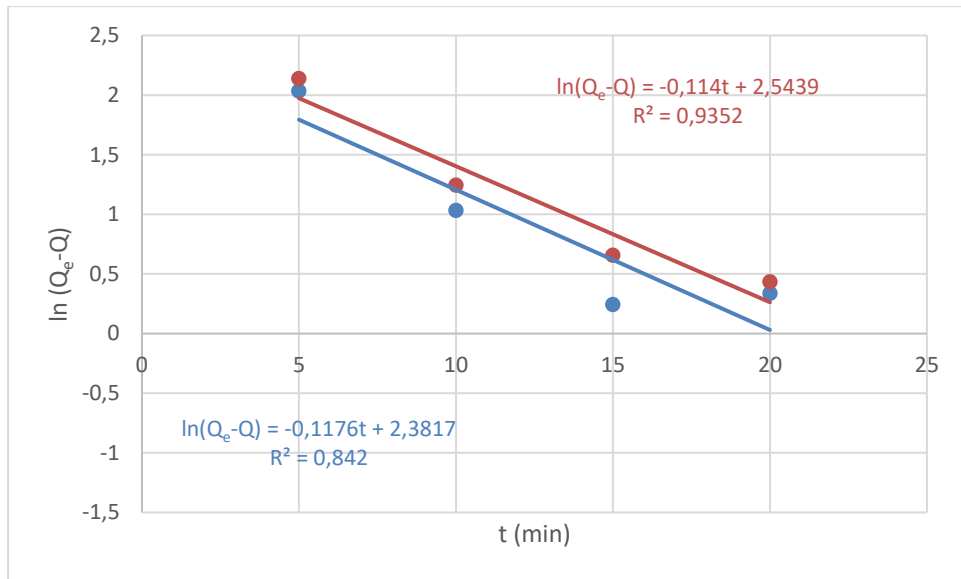


Gráfico 21. Ajuste lineal modelo pseudo-primer orden para el alga *Chondrus crispus*. En azul los datos de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

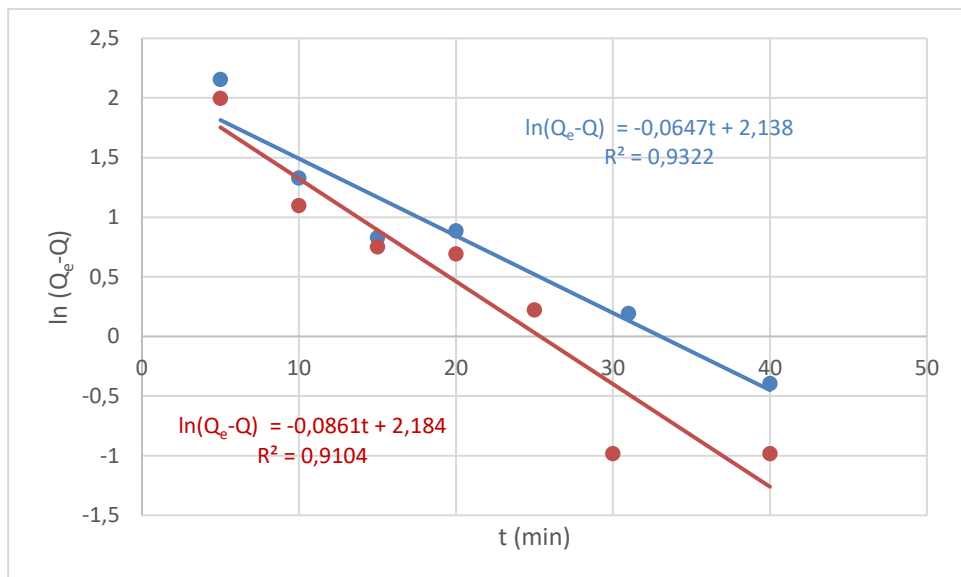


Gráfico 22. Ajuste lineal modelo pseudo-primer orden para el alga *Ulva rigida*. En azul los datos de la primera réplica y en rojo los de la segunda.

	Ajuste	Q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg·min)
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	no-lineal	36,4	0,00095
	lineal	35,7	0,00096
<i>Chondrus crispus</i>	no-lineal	21,8	0,01628
	lineal	21,1	0,02325
<i>Ulva rigida</i>	no-lineal	22,2	0,01625
	lineal	22,4	0,01536

Tabla 5. Tabla comparando los resultados para el ajuste no-lineal y lineal del modelo de pseudo-segundo orden.

	Ajuste	Q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	no-lineal	28,4	0,03536
	lineal	33,5	0,04453
<i>Chondrus crispus</i>	no-lineal	20,0	0,20944
	lineal	11,8	0,11580
<i>Ulva rigida</i>	no-lineal	20,4	0,21566
	lineal	8,7	0,07541

Tabla 6. Tabla comparando los resultados para el ajuste no-lineal y lineal del modelo de pseudo-primer orden.

En conclusión, las cinéticas de las tres algas estudiadas se ajustan a los dos modelos cinéticos estudiados. Sin embargo los ajustes para el modelo de pseudo-segundo orden son congruentes con los valores de Q_e experimentales, mientras que en el caso del ajuste lineal del modelo de pseudo-primer orden no lo son. Además, si comparamos los valores de las constantes obtenidos para los dos modelos con los obtenidos mediante la linealización de ambos (*Tablas 5 y 6*), observamos que los datos para el modelo de pseudo-segundo orden difieren menos. Por todo esto, el modelo de pseudo-segundo orden resulta en este caso el más adecuado.

3.3 DEPENDENCIA DEL pH

Con este estudio podemos determinar cuáles son las condiciones de pH más favorables para el proceso de adsorción y observar cómo varía la adsorción en función del pH.

Para el alga roja *Chondrus crispus* los resultados obtenidos son los que se recogen en los *gráficos 23 y 24*. En el primero se representa los mg de Fe²⁺ adsorbido por gramo de alga para valores de pH comprendidos entre 1 y 7. Mientras que en el segundo se representa el porcentaje de eliminación de Fe²⁺ para los mismos valores de pH. Este porcentaje se calcula empleando la *ecuación 19*.

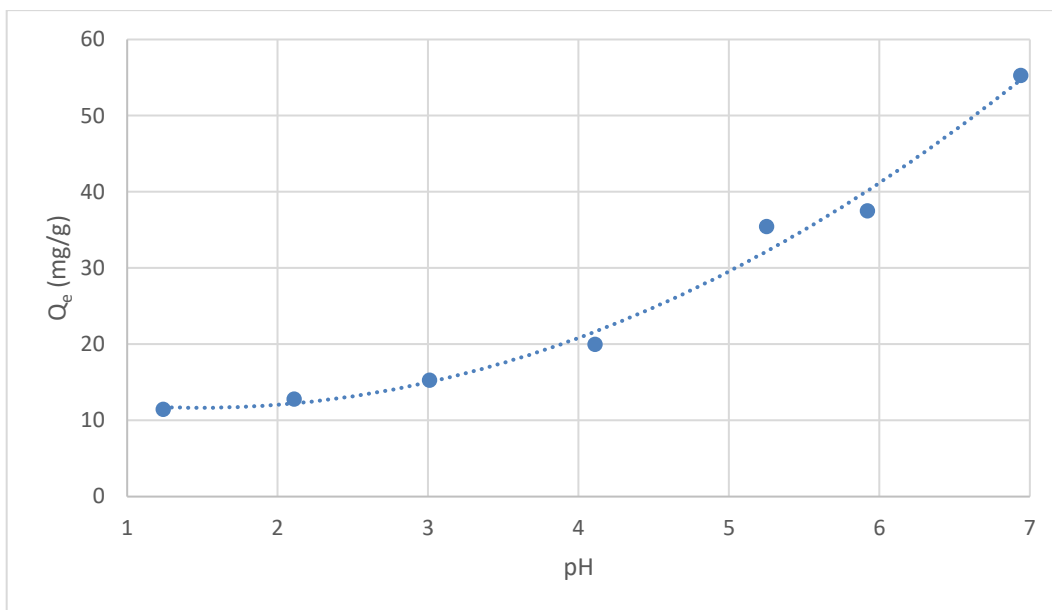


Gráfico 23. Cantidad de Fe²⁺ adsorbido por unidad de masa del alga *Chondrus crispus* (Q_e) en mg/g para distintos valores de pH. La concentración inicial de Fe²⁺ es de 100 mg/l.

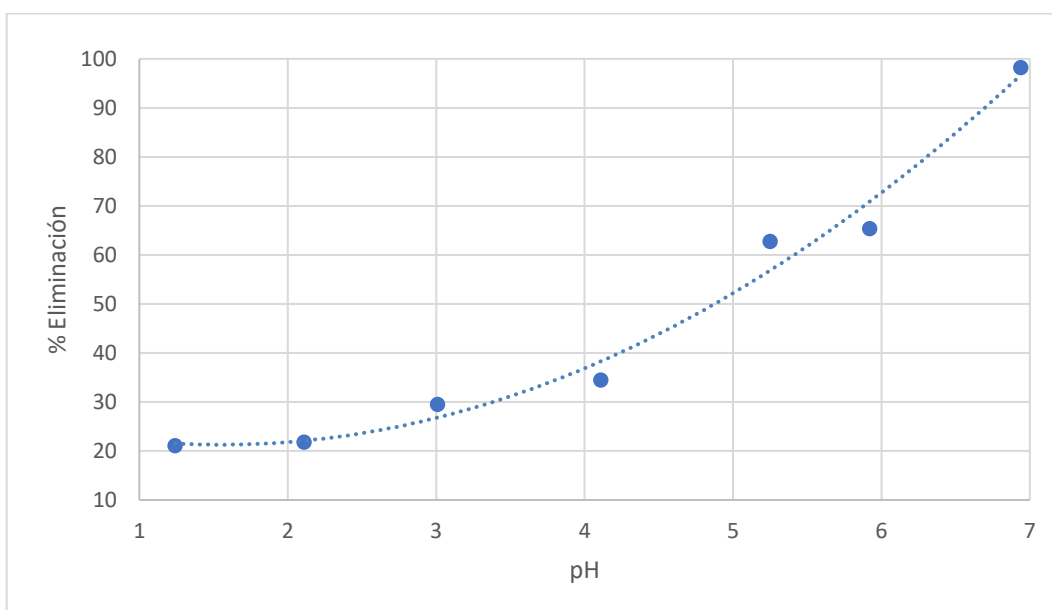


Gráfico 24. Porcentaje de eliminación de Fe²⁺ de la disolución del alga *Chondrus crispus* para valores de pH comprendidos entre 1 y 7. La concentración inicial de Fe²⁺ es de 100 mg/l.

En el gráfico 23 se observa que a medida que aumenta el pH la capacidad de adsorción del alga aumenta. Esto se debe a que al aumentar el pH los grupos ácidos carboxílicos, los principales responsables de la unión entre el alga y el Fe²⁺, se encuentran cada vez más desprotonados lo que permite la unión entre estos y el catión metálico.

Como se observa en el gráfico los valores de adsorción por debajo de pH 2 son bajos, esto quiere decir que la capacidad de adsorción del alga a pH muy ácido es pequeña. Esto es debido a que a este pH nos encontramos por debajo del valor del pK_a de los grupos ácidos carboxílicos, en consecuencia, estos se encuentran protonados de forma que el Fe^{2+} no puede unirse a ellos. Sin embargo, aunque los valores sean bajos no son despreciables, esto puede deberse a la presencia en pequeñas cantidades de grupos ácidos muy fuertes como los grupos sulfónicos de los galactanos (agar, carragenanos, etc.) presentes en la matriz amorfa de la pared celular de las algas rojas (Volesky & Holan, 1995). El pK_a de estos grupos ácidos es de entre 1 y 2,5 (Lodeiro et al., 2005), por lo que a valores de pH bajos se encuentran desprotonados permitiendo la unión del catión metálico con el alga. Por lo tanto, cuando el pH es inferior a 3 los valores de adsorción son bajos debido a que nos encontramos por debajo del pK_a de los grupos carboxílicos pero no despreciables ya que también hay presentes ácidos fuertes con grupos sulfónicos cuyo pK_a es más bajo permitiendo la adsorción a este pH.

Por otro lado, a pH 7 se puede ver en el *gráfico 24* que la eliminación del metal de la disolución es prácticamente total. En este caso el pH está por encima del valor del pK_a por lo que los grupos ácidos se encuentran desprotonados, es decir, hay una mayor disponibilidad de sitios activos. Sin embargo, si se aumentara más el pH el Fe^{2+} precipitaría en forma de hidróxido, de forma que no se podría unir al adsorbente. En consecuencia, no es recomendable trabajar a este pH ya que un ligero aumento de este haría que el metal precipitara.

En conclusión el pH tiene gran importancia en la eliminación del hierro ya que afecta al comportamiento de los grupos funcionales presentes en el alga y a la especiación del catión metálico. A pH muy bajos la adsorción es muy pequeña debido a que los grupos carboxílicos están protonados, pero a pH superiores a 7 el hierro (II) precipita en forma de hidróxido.

4. Conclusiones

Conclusiones

A la vista de los resultados podemos concluir que los distintos tipos de algas actúan como buenos bioadsorbentes de hierro (II). En general, todas las algas presentan una capacidad de adsorción elevada. Sin embargo, las algas pardas son las que mayor

adsorción presentan, seguidas de las algas rojas y las algas verdes ricas en ácidos urónicos, y, por último, las algas verdes pobres en ácidos urónicos.

Observando las cinéticas para los distintos tipos de algas podemos concluir que el equilibrio de adsorción se alcanza en un periodo de tiempo muy breve, entre 30 y 90 minutos. Para el alga parda *Bifurcaria bifurcata* este equilibrio se alcanza en 90 minutos, para el alga roja *Chondrus crispus* se alcanza en 30 minutos, y lo mismo para el alga verde *Ulva rigida*. El comportamiento experimental de estas tres algas se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden y al de pseudo-primer orden. Sin embargo, los valores obtenidos para las constantes con el modelo de pseudo-segundo orden con el ajuste lineal y el no lineal difieren menos que los obtenidos con el de pseudo-primer orden. Además los ajustes para el modelo de pseudo-segundo orden son congruentes con los valores de Q_e experimentales, mientras que en el caso del ajuste lineal del modelo de pseudo-primer orden no lo son. Por todo esto, el modelo de pseudo-segundo orden resulta en este caso el más adecuado.

Teniendo en cuenta los datos obtenidos en la dependencia con el pH podemos concluir que el pH es un factor determinante en capacidad de adsorción de hierro por parte de las algas. El pH afecta tanto al comportamiento de los grupos funcionales de las algas responsables de la adsorción, como a la especiación del catión metálico. Para el alga *Chondrus crispus* a pH bajo la adsorción es pequeña ya que los grupos carboxílicos, los principales responsables de la adsorción en algas, están protonados. Sin embargo, no es despreciable debido a que también hay presentes ácidos fuertes con grupos sulfónicos cuyo pK_a es más bajo permitiendo la adsorción a este pH. Por otro lado, a pH 7 la adsorción es prácticamente completa. Pero si se aumenta el pH por encima de 7 el hierro precipitaría en forma de hidróxido. En consecuencia, el pH ideal para trabajar con *Chondrus crispus* sería entre 5 y 6, donde la adsorción es elevada pero no hay riesgo de que el hierro precipite.

Conclusiones

Á vista dos resultados podemos concluir que os distintos tipos de algas actúan como biosorbentes de ferro (II). En xeral, todas as algas presentan unha capacidade de adsorción elevada. Con todo, as algas pardas son as que maior adsorción presentan, seguidas das algas vermellas e das algas verdes ricas en ácidos urónicos, e, por último, as algas verdes pobres en ácidos urónicos.

Observando as cinéticas para os distintos tipos de algas podemos concluir que o equilibrio de absorción alcánzase nun período de tempo moi breve, entre 30 e 90

minutos. Para o alga parda *Bifurcaria bifurcata* este equilibrio alcánzase en 90 minutos, para o alga vermella *Chondrus crispus* alcánzase en 30 minutos, e o mesmo para o alga verde *Ulva rigida*. O comportamento experimental destas tres algas axústase ao modelo de pseudo-segunda orde e ao de pseudo-primeira orde. Con todo, os valores obtidos para as constantes co modelo de pseudo-segunda orde co axuste lineal e o non lineal difiren menos que os obtidos co de pseudo-primeira orde. Ademais os axustes para o modelo de pseudo-segunda orde son congruentes cos valores de Q_e experimentais, mentres que no caso do axuste lineal do modelo de pseudo-primeira orde non o son. Por todo isto, o modelo de pseudo-segunda orde resulta neste caso o máis adecuado.

Tendo en conta os datos obtidos na dependencia co pH podemos concluír que o pH é un factor determinante na capacidade de adsorción de ferro por parte das algas. O pH afecta tanto ao comportamento dos grupos funcionais das algas responsables da adsorción, coma á especiación do catión metálico. Para o alga *Chondrus crispus* a pH baixo a adsorción é pequena xa que os grupos carboxílicos, os principais responsables da adsorción en algas, están protonados. Con todo, non é despreziable debido a que tamén están presentes ácidos fortes con grupos sulfónicos cuxo pK_a é máis baixo permitindo a adsorción a este pH. Doutra banda, a pH 7 a adsorción é practicamente completa. Pero se se aumenta o pH por encima de 7 o ferro precipitaría en forma de hidróxido. En consecuencia, o pH ideal para traballar con *Chondrus crispus* sería entre 5 e 6, onde a adsorción é elevada pero non hai risco de que o ferro precipite.

Conclusions

In view of the results, we can conclude that the different types of algae act as a good iron (II) bioadsorbents. In general, all algae have a high adsorption capacity. However, brown algae have the highest adsorption, followed by red algae and green algae rich in uronic acids, and finally, green algae poor in uronic acids.

Observing the kinetics for the different types of algae we can conclude that the adsorption equilibrium is reached in a very short period of time, between 30 and 90 minutes. For the brown alga *Bifurcaria bifurcata* this equilibrium is reached in 90 minutes, for the red alga *Chondrus crispus* it is reached in 30 minutes, and the same for the green alga *Ulva rigida*. The experimental behaviour of these three algae conforms to the pseudo-second order model and to the pseudo-first order. Nevertheless, the values obtained for the constants with the pseudo-second order

model with the linear and non-linear fit differ less than those obtained with the pseudo-first order model. Furthermore, the adjustments for the pseudo-second order model are consistent with the experimental Q_e values, whereas in the case of the linear adjustment of the pseudo-first order model they are not. Therefore, the pseudo-second order model is the most suitable in this case.

Considering the data obtained in dependence on pH, we can conclude that pH is a determining factor in the capacity of iron adsorption by algae. The pH affects both the behavior of the functional groups of the alga responsible for adsorption, as well as the speciation of the metal cation. For the alga *Chondrus crispus* at low pH adsorption is low since the carboxylic groups, the main responsible for adsorption in algae, are protonated. However, it is not negligible since strong acids with sulfonic groups whose pK_a is lower are also present, allowing adsorption at this pH. On the other hand, at pH 7 the adsorption is practically complete. But if the pH is raised above 7 iron would precipitate as hydroxide. Consequently, the ideal pH for working with *Chondrus crispus* would be between 5 and 6, where adsorption is high but there is no risk that iron will precipitate.

5. Bibliografía

3500-Fe IRON (2017) - Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. (2017). Recuperado el 28/04/20 de:

<https://www.standardmethods.org/doi/abs/10.2105/SMWW.2882.055>

Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.03.048>

Burriel Martí, F., Arribas Jimeno, S., M, H., & Éndez, J. (1994). *Química Analítica Cualitativa* (15ª). Madrid, España: Editorial Raraninfo S.A.

Carro de Diego, L. M. (2012). *Eliminación de mercurio de efluentes acuosos con materiales de bajo coste: proceso combinado de bioadsorción-reducción*. (Tesis doctoral). Universidade da Coruña, A Coruña. Recuperado el 31/01/20 de: https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/10146/CarrodeDiego_LeticiaM_TD_2012.pdf

Cundy, A. B., Hopkinson, L., & Whitby, R. L. D. (2008). Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment*, 400(1–3), 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.002>

Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37(18), 4311–4330. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)

Domozych, D. S., Ciancia, M., Fangel, J. U., Mikkelsen, M. D., Ulvskov, P., & Willats, W. G. T. (2012). The Cell Walls of Green Algae: A Journey through Evolution and Diversity.

Frontiers in Plant Science, 3(MAY), 82. <https://doi.org/10.3389/fpls.2012.00082>

- Fernández, P. V. (2012). *Polisacáridos del alga verde Codium vermilara: estructura fina, su ensamble en la pared celular. Actividad anticoagulante de un arabinano piranósico sulfatado*. (Tesis doctoral). Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- Herrero, R., Lodeiro, P., Rojo, R., Ciorba, A., Rodríguez, P., & Sastre de Vicente, M. E. (2008). The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution. *Bioresource Technology*, 99(10), 4138–4146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.065>
- Herrero, R., Lodeiro, P., Rey-Castro, C., Vilariño, T., & Sastre de Vicente, M. E. (2005). Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research*, 39(14), 3199–3210. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.05.041>
- Levine, I. N. (2014). *Principios de fisicoquímica (6ª)*. México: McGraw Hill.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J. L., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2005). Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, 96, 1796–1803.
- López-García, M., Lodeiro, P., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2012). Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1370–1376. Recuperado el 26/11/19 de: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1226086X1200041X?token=46A2160896909B79EAA2DE0F6627E322457F9E1E8FB39A8510EDA923CF09A8E163100EB5D3D1B15587E510FC30BA1961>
- Merian, E., Clarkson, T. W. (1991). *Metal and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*. VCH; Weinheim: Nueva York.
- Payne, V. C. R., Stibrany, R. T., & Holder, A. A. (2007). Synthesis and Crystal Structure of Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) perchlorate ethanol monosolvate hemihydrate. *Analytical Sciences*, 23, 169–170. Recuperado el 28/04/20 de: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- Rey-Castro, C., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2004). Gibbs-Donnan and specific-ion interaction theory descriptions of the effect of ionic strength on proton dissociation of alginic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 564, 223–230.
- Rout, G. R., & Sahoo, S. (2015). Role of iron in plant growth and metabolism. *Reviews in Agricultural Science*, 3, 1–24. <https://doi.org/10.7831/ras.3.1>
- Schiewer, S., & Wong, M. H. (2000). Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere*, 41(1–2), 271–282. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00421-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00421-X)
- Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of Heavy Metals. In *Biotechnology Progress* (Vol. 11). Recuperado el 09/05/20 de: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

6. Cronograma

Semanas	Consulta bibliográfica	Recogida de algas	Pretratamiento bioadsorbente	Calibrado	Barrido de materiales	Cinética	Dependencia pH	Redacción
1 (25/11 - 01/12)								
2 (02/12 - 08/12)								
3 (27/01 - 02/02)								
4 (03/02 - 09/02)								
5 (10/02 - 16/02)								
6 (17/02 - 23/02)								
7 (24/02 - 01/03)								
8 (02/03 - 08/03)								
9 (09/03 - 15/03)								
10 (16/03 - 22/03)								
11 (23/03 - 29/03)								
12 (30/03 - 05/04)								
13 (06/04 - 12/04)								
14 (13/04 - 19/04)								
15 (20/04 - 26/04)								
16 (27/04 - 03/05)								
17 (04/05 - 10/05)								
18 (11/05 - 17/05)								
19 (18/05 - 24/05)								
20 (25/05 - 31/05)								
21 (01/06 - 07/06)								
22 (08/06 - 14/06)								
23 (15/06 - 21/06)								

