

# Grao en Química

## Memoria do Traballo de Fin de Grao

**Estudio físicoquímico de eliminación de cationes zinc mediante la utilización de biomateriales procedentes de algas marinas**

**Estudo físicoquímico de eliminación de catións zinc mediante o emprego de biomateriais procedentes de algas mariñas**

**Physicochemical study of zinc cations removal through the use of biomaterials retrieved from seaweed**

**Alejandro García Regueiro**

**Curso: 2019 - 2020.**

**Convocatoria: Junio**

*Directores:*

*Barriada Pereira, José Luis  
Vilariño Barreiro, Teresa*



## RESUMEN

Los metales pesados son importantes contaminantes del medio ambiente y suelen ser tóxicos para el ser humano; a pesar de que el zinc forma parte de este grupo, es un metal fundamental para el desarrollo de cualquier especie, pero presenta muy baja absorción a nivel metabólico. En este trabajo se estudia la eficacia de adsorción del alga parda *Sargassum muticum* como posible sustrato para suministrar zinc de forma controlada. Además, el estudio con este catión sirve para modelizar el comportamiento entre algas y cationes divalentes debido a la simplicidad de su química redox.

Se evalúan diferentes condiciones de trabajo como el efecto del pH en el proceso de adsorción o la variación con el tiempo al realizar estudios cinéticos. Se observa que el equilibrio de bioadsorción está muy influenciado por el pH, alcanzando los valores máximos de adsorción a pH alrededor de 5.5. Las cinéticas son rápidas, un 80% de la adsorción total se logra en 40 min, y se ajustan perfectamente al modelo cinético de pseudo segundo orden. En cuanto a las isotermas, analizadas por el modelo de Langmuir, se concluye que la afinidad alga-catión es de las más altas entre todos los metales pesados, siendo únicamente superada por el plomo y el mercurio.

La determinación de zinc en el medio se llevó a cabo por espectroscopia de absorción UV-vis en todos los estudios; para lo que fue necesario usar un agente colorimétrico conocido como Zincon.

**Palabras clave:** adsorción, alga (*Sargassum muticum*), zinc ( $Zn^{2+}$ ), Zincon, isoterma de Langmuir, cinética de adsorción.

## RESUMO

Os metais pesados son importantes contaminantes do medio ambiente e adoitan ser tóxicos para o ser humano; a pesar de que o zinc forma parte deste grupo, é un metal fundamental para o desenvolvemento de calquera especie, mais presenta moi baixa absorción a nivel metabólico. Neste traballo estúdase a eficacia de adsorción da alga parda *Sargassum muticum* como posible substrato para subministrar zinc de forma controlada. Ademais, o estudo con este catión serve para modelar o comportamento entre algas e catións divalentes debido á simplicidade da súa química redox.

Avalíanse diferentes condicións de traballo como o efecto do pH no proceso de adsorción ou a variación co tempo ao realizarmos estudos cinéticos. Obsérvase que o equilibrio de bioadsorción está moi influenciado polo pH, alcanzando os valores máximos de adsorción a pH arredor de 5.5. As cinéticas son rápidas, un 80% da adsorción total alcanzase en 40 min, e axústanse perfectamente ao modelo cinético de pseudo segunda orde. En canto ás isothermas, analizadas polo modelo de Langmuir, conclúese que a afinidade alga-catión é das máis altas entre todos os metais pesados, sendo unicamente superado polo chumbo e o mercurio.

A determinación de zinc no medio levouse a cabo por espectroscopia de absorción UV-vis en todos os estudos; para o que foi necesario usar un axente colorimétrico coñecido como Zincon.

**Palabras clave:** adsorción, alga (*Sargassum muticum*), zinc ( $Zn^{2+}$ ), Zincon, isoterma de Langmuir, cinética de adsorción.

## ABSTRACT

Heavy metals are important environmental pollutants, often toxic to humans. Despite being a heavy metal, zinc is known to be essential for the development of any species, but it shows very low metabolic absorption. In this work the adsorption effectiveness of the brown seaweed *Sargassum muticum* is studied as a possible substrate to supply zinc in a controlled way. In addition, the simplicity of the redox chemistry of zinc allows its sorption studies to be used as a model to the biosorption of divalent cations by algae.

Different experimental conditions are investigated, such as the effect of pH on the sorption process or the contact time in kinetic studies. The equilibrium of the biosorption is strongly influenced by the pH, reaching the maximum sorption values around pH 5.5. The kinetics are fast, 80% of the total sorption is achieved in 40 min, and the data are correctly explained by the pseudo second order kinetic model. Equilibrium data are analysed by the Langmuir model and *Sargassum muticum* shows one of the highest affinities for zinc ions, being greater only for lead and mercury.

The determination of zinc was carried out by UV-vis absorption spectroscopy in all the studies; therefore, it was necessary to use a colorimetric agent known as Zincon.

**Keywords:** sorption, seaweed (*Sargassum muticum*), zinc ( $Zn^{2+}$ ), Zincon, Langmuir isotherm, kinetic sorption.

## OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es evaluar la capacidad de adsorción del catión zinc empleando un adsorbente natural de bajo coste como es el alga *Sargassum muticum*.

Para poder llevar a cabo este objetivo se fijan otros menores:

- Estudiar el método para la determinación de zinc usando Zincon como agente cromóforo.
- Estudiar cómo afecta el pH al equilibrio de adsorción y elegir aquel donde la adsorción sea máxima.
- Hacer estudios cinéticos para conocer el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio, así como determinar cuál es la etapa determinante del proceso.
- Estudiar la variación de la capacidad de adsorción con la concentración para determinar los parámetros que caracterizan el equilibrio de acuerdo con el modelo de Langmuir.
- Comparar los distintos resultados con otros cationes metálicos divalentes y otros tipos de algas como bioadsorbentes.

# Índice

## OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA .....	1
1.1 Proceso de adsorción .....	1
1.2 Adsorbente y adsorbato .....	2
1.2 Variables del sistema .....	6
1.3 Isoterma de Langmuir.....	7
1.4 Modelos cinéticos .....	9
1.5 Espectroscopia UV-vis .....	11
2. EXPERIMENTAL .....	14
2.1 Reactivos y disoluciones .....	14
2.2 Determinación de $Zn^{+2}$ .....	14
2.3 Influencia del pH .....	17
2.4 Estudio cinético .....	17
2.5 Estudios de equilibrio de adsorción.....	18
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	19
3.1 Estudio de la influencia del pH.....	19
3.2 Estudio cinético .....	22
3.3 Estudios de equilibrio .....	27
4. CONCLUSIONES.....	31
5. CRONOGRAMA .....	34
6. BIBLIOGRAFIA .....	35

# 1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

La eliminación del catión zinc se lleva a cabo por un proceso de bioadsorción por contacto entre el propio catión y el alga *Sargassum muticum*. Se estudia el proceso fisicoquímico haciendo variaciones en el sistema (tiempo, pH, concentración...) y así conocer cuáles son las mejores condiciones para alcanzar el equilibrio.

El método de determinación usado es la espectroscopia de absorción ultravioleta-visible, para lo que es necesario generar compuestos coloreados, proceso que se consigue usando un agente complejante orgánico, el Zincon.

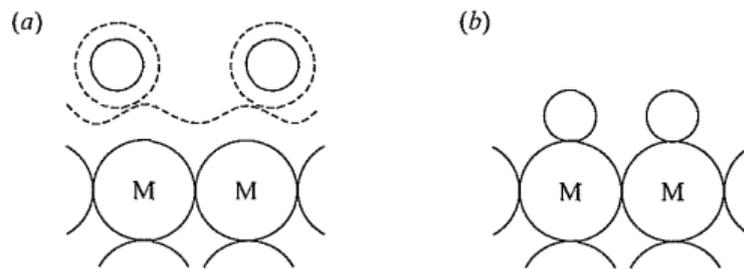
## 1.1 Proceso de adsorción

La adsorción se define como la captura de una sustancia, conocida como adsorbato, sobre la superficie externa y/o interna de un sólido, denominado adsorbente. Se conocen varios tipos de adsorción atendiendo a diferentes parámetros:

- Naturaleza de las especies; como el adsorbente es de origen biológico se puede decir que es un proceso de bioadsorción.
- Estado de agregación de adsorbente y adsorbato; como ambos se encuentran en estados diferentes, sólido y en disolución respectivamente, se habla de un equilibrio heterogéneo.
- Tipo de enlaces implicados en el proceso; según el cual se clasifican en fisisorción y quimisorción, aunque son difíciles de distinguir se muestran las diferencias a continuación.

En procesos de quimisorción se producen interacciones covalentes entre adsorbente y adsorbato, estas generan la formación de fuertes enlaces lo que implica una elevada energía de activación, así como una entalpía elevada (40-800 kJ/mol); en la adsorción física las interacciones son más débiles, pues se producen por fuerzas de Van der Waals, y no requiere energías tan altas (5-40 kJ/mol), a su vez, como la energía de activación es menor, el proceso de adsorción es más rápido. Esta diferencia entre los enlaces afecta también a los equilibrios que tienen lugar, en el primer caso suelen ser reacciones estables en un amplio rango de temperaturas y el proceso, por lo general, es disociativo e

irreversible; la fisisorción, por el contrario, es únicamente estable a bajas temperaturas (inferiores a 150°C) y los procesos son reversibles y no disociativos. Otra gran diferencia entre ambos tipos de adsorción se genera en el número de interacciones, mientras que la quimisorción es exclusivamente en monocapa la fisisorción puede ser tanto en mono como en multicapa<sup>1</sup>.



**Figura 1.** Adsorción en monocapa sobre una superficie metálica: (a) física (b) química.  
Fuente: Levine, I.N., 2004<sup>2</sup>

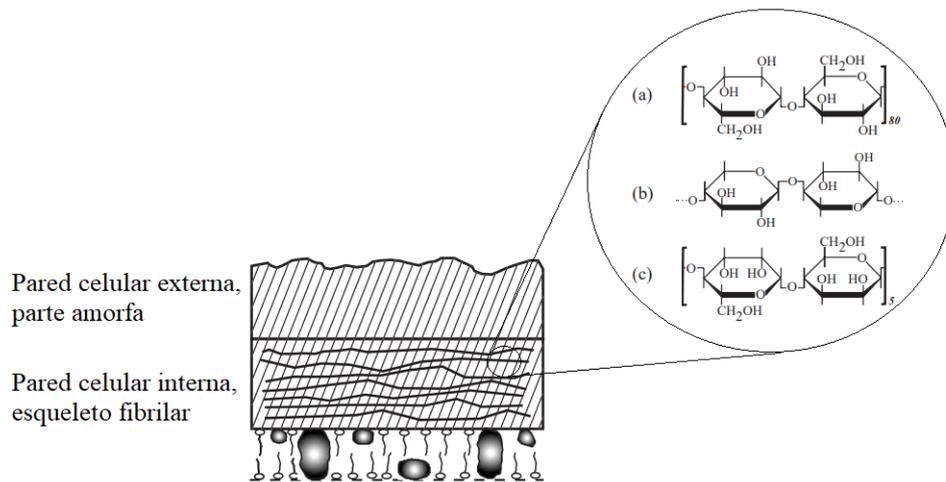
El proceso de adsorción se ve influenciado, no solo por el tipo de enlaces o el estado de agregación, sino por factores como: las propiedades de adsorbato (tamaño, carga, etc.) y las propiedades del adsorbente (tamaño, naturaleza, estructura química, etc.), así como, las distintas variables del propio sistema (pH, temperatura, tiempo, etc.)<sup>3</sup>.

## 1.2 Adsorbente y adsorbato

El adsorbente utilizado es un alga. Las algas pertenecen al reino de las plantas porque realizan la fotosíntesis para nutrirse, sin embargo, se diferencian de las mismas por su forma de reproducción. Se clasifican según su pared celular y su pigmentación<sup>4</sup>: clorófitas (algas verdes), feofíceas (algas pardas) y rodófitas (algas rojas). Puesto que la pared celular es la base de la bioadsorción es importante conocer la química de esta.

La pared celular está formada por una matriz amorfa sobre la que se incrusta el esqueleto fibrilar (Fig. 2)<sup>5</sup>. El componente principal del esqueleto es la celulosa, aunque pueden contener también xilano (en el caso de las rodófitas). Las algas verdes son las únicas que pueden no presentar pared celular y cuando la tienen está formada, además de los polisacáridos ya mencionados, por manoproteínas. La matriz también es muy diferente según el tipo de alga; las clorófitas están ausentes de matriz, las rodófitas presentan

galactanos (agar y carragenanos, entre otros) y la de las feofíceas está compuesta de alginatos y fucoidanos. Las algas pardas son los bioadsorbentes más eficaces para la eliminación de metales porque son las que tienen mayor número de polisacáridos en su matriz.

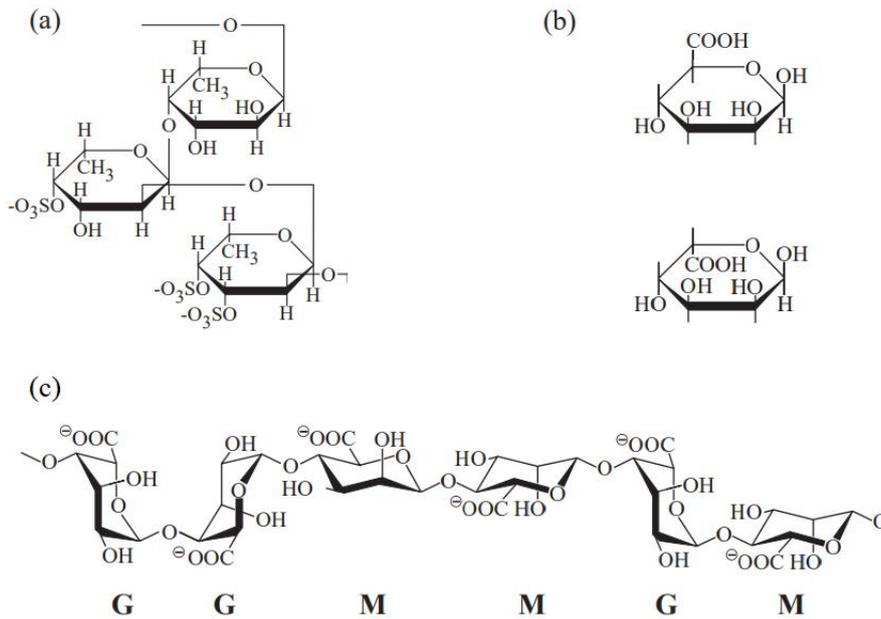


**Figura 2.** Estructura de la pared celular de las algas con sus fibras. En (a) celulosa de las algas pardas, en (b) xilano de las rojas y en (c) manoproteínas de las verdes. Fuente: Davis, T. A. et al., 2003<sup>5</sup>

En las algas pardas el fucoidano se encuentra en pequeñas cantidades (5-22%) y no tiene por qué estar presente en todas ellas. Es un polisacárido ramificado formado por la unión de L-fucosa y sulfatos mediante un enlace O-glucosídico  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  que puede contener otros monosacáridos como D-galactosa y D-xilosa, e incluso otras estructuras como acetilos y proteínas<sup>5</sup> (Fig. 3).

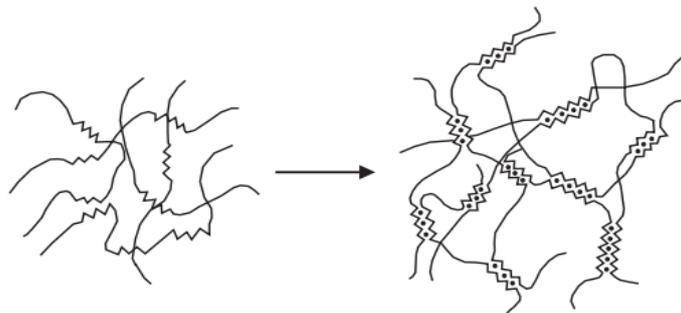
El alginato (sal del ácido algínico) por el contrario, sí está en todas las algas pardas y constituye el 10-40% de su peso seco, su porcentaje varía según la profundidad a la que se encuentren y la estación del año. Es un polisacárido lineal compuesto por ácido  $\beta$ -D-manurónico (M) y  $\alpha$ -L-gulurónico (G) unidos por enlaces O-glucosídico  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  y dispuestos de forma no regular a lo largo de la cadena (Fig. 3). Las secuencias de unión polimanurónicas y poligulurónicas presentan estructuras muy diferentes y sus proporciones determinan las propiedades y reactividad del alginato. Mientras que las cadenas manurónicas se disponen de forma lineal unas a otras las cadenas de gulurónico

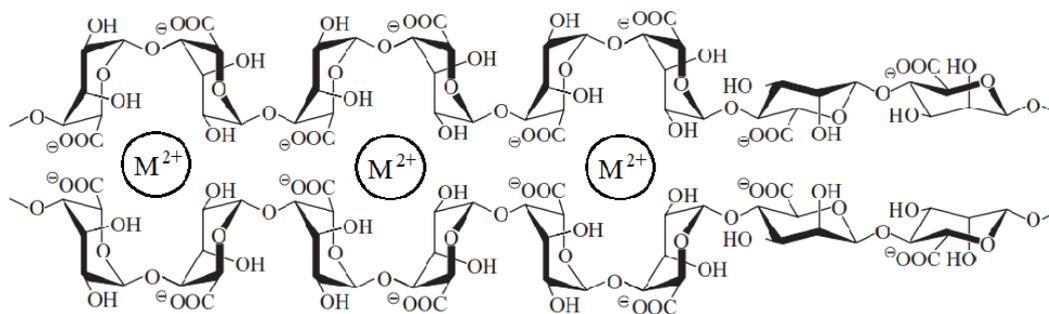
lo hacen en forma de zig-zag. La relación M:M, G:G y M:G varía según la especie de alga parda<sup>5</sup>.



**Figura 3.** Datos estructurales de las algas pardas: (a) polímero de fucoidano, (b) monómeros de alginato, manurónico y gulurónico, y (c) polímero de alginato. Fuente: Davis, T. A. et al., 2003<sup>5</sup>

Se ha comprobado que a mayor cantidad de secuencias de ácido gulurónico mayor es la capacidad de adsorción<sup>6</sup> y mayor es la afinidad por los metales divalentes. Esto se explica porque, en presencia de un catión divalente, los alginatos reordenan su estructura formando una doble cadena de secuencias de ácido gulurónico alrededor del metal. La forma zig-zag de estas cadenas generan vacantes de coordinación del tamaño adecuado para que metales divalentes ocupen esa posición, por la contra, las secuencias lineales de malurónico actúan como terminadores de estas dobles cadenas. Esta estructura que se genera se conoce con el nombre de “caja de huevos”<sup>5,7</sup> (Fig. 4).





**Figura 4.** Estructura de “caja de huevos”. Fuente: Davis, T. A. et al., 2003<sup>5</sup>

Dentro de las algas pardas, en la familia de las Sargassaceae se localiza el alga que se ha utilizado a lo largo de este estudio, *Sargassum muticum* (Fig. 5). Es una especie invasora del Pacífico que llegó a las costas atlánticas introducida en las ostras y se esparció por todo noroeste del Atlántico, el Mediterráneo y el Adriático<sup>4</sup>. Es muy fácil de localizar y de bajo coste, además, por su naturaleza invasora es el bioadsorbente perfecto. En particular, las empleadas en este estudio fueron recogidas en el castillo de San Antón en A Coruña (Galicia, España).



**Figura 5.** *Sargassum muticum*.

El ión metálico de estudio es el catión zinc. A diferencia de los demás cationes divalentes de la 1ª serie de transición el Zn contiene su orbital d completamente lleno ( $d^{10}$ ) y, por lo tanto, no presenta otros estados de valencia estables; esta cualidad le proporciona una gran ventaja frente a otros metales divalentes en los estudios de adsorción pues no hay riesgo de que se produzcan reacciones redox indeseadas, sin embargo, sí puede llegar a actuar como ácido de Lewis captando electrones y dando a lugar a equilibrios de precipitación. A pesar de este inconveniente, el catión zinc presenta, en principio, un análisis más sencillo en comparación con otros metales sirviendo como modelo para establecer un comportamiento entre los cationes divalentes y las algas<sup>8</sup>.

El zinc es un nutriente esencial para el ser humano: forma parte de las metaloenzimas que participan en la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos, también forma parte del sistema inmunitario en la defensa contra agentes bacterianos y víricos, y es fundamental para el crecimiento y desarrollo durante las primeras etapas de la vida<sup>9</sup>. No se acumula en el cuerpo humano y su ingesta mínima necesaria es de 8-11 mg/día<sup>10</sup>.

## 1.2 Variables del sistema

El proceso de adsorción, como cualquier otro tipo de proceso, está afectado por distintos tipos de variables; en este caso concreto, las más determinantes son el pH del medio y el tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato.

### 1.2.1 Influencia del pH

El pH es un factor clave en el proceso de adsorción que afecta de tres maneras diferentes.

Por un lado, el alga presenta grupos carboxilo en su pared celular que se ven muy afectados por el pH; a pH bajos estos grupos estarán protonados generando una reacción de competición entre el catión metálico y el  $H^+$ , inhibiendo así la capacidad de adsorción pues hay menos sitios activos en la superficie del adsorbente para captar los cationes; a pH altos no existe este riesgo pues los grupos carboxilo se encuentran desprotonados y el catión tiene libre acceso.

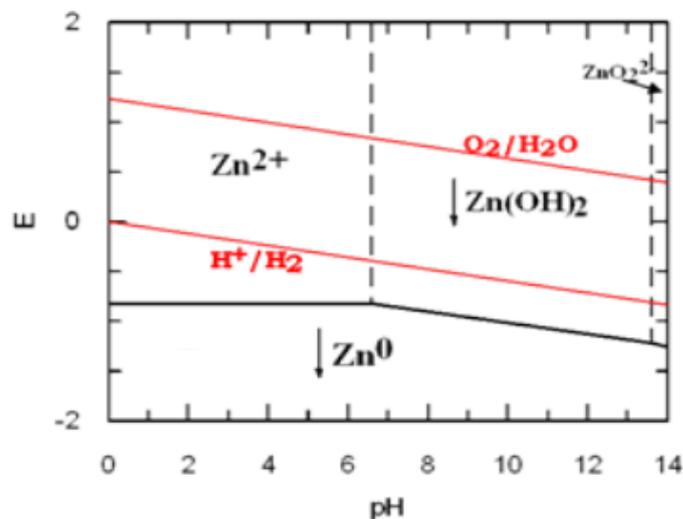


Figura 6. Diagrama de Pourbaix del zinc a 25°C ( $C_0=0.01 M$ ). Fuente: Gonzalez, R. E. et al., 2019<sup>11</sup>

Por otro lado, el  $Zn^{+2}$  presenta equilibrios de especiación influenciados por el pH. Tal y como se muestra en el diagrama de Pourbaix<sup>11</sup> (Fig. 6) el catión zinc precipita en forma de óxido de zinc a pH mayores de 7, siendo eliminado del medio por precipitación en lugar de por adsorción.

Finalmente, al estar trabajando con materiales de carácter biológico las condiciones extremas de pH pueden afectar de forma negativa a su naturaleza dañando su estructura y reduciendo por completo su papel como adsorbente.

En resumen, el pH afecta al equilibrio de protonación del alga a pH bajos, al equilibrio de especiación del Zn (II) a pH altos y a la estructura del alga a pH extremos. Por lo tanto, es necesario establecer un rango de pH óptimo para evitar estos procesos y asegurar las mejores condiciones experimentales para el proceso de adsorción<sup>3</sup>.

### **1.2.2 Influencia del tiempo**

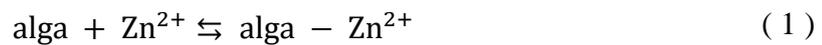
El estudio del tiempo que se necesita para alcanzar la máxima adsorción es fundamental para optimizar el proceso, así como los estudios que se puedan realizar a posteriori. Atendiendo a cómo afecta el tiempo a la capacidad de adsorción se pueden realizar a su vez estudios cinéticos y conocer así las constantes de los procesos de adsorción y desorción.

Se conoce que los tiempos de adsorción metal-alga son cortos<sup>12,13</sup>; sin embargo, el tiempo de reacción no es una variable independiente, existen gran variedad de factores a los que está ligada, como la cantidad de adsorbente y adsorbato, la naturaleza de los mismos, la viscosidad del medio o la temperatura<sup>3</sup>.

### **1.3 Isotherma de Langmuir**

En términos de adsorción, una isoterma es una expresión donde se relaciona la cantidad retenida de adsorbato con su concentración en el medio a una temperatura constante. Existen varios modelos que describen el proceso de adsorción, como la isoterma de Freundlich o la de BET (Brunauer-Emett-Teller); para estudios, como el que se realizó en este trabajo, el modelo usado es el de Langmuir<sup>2,14</sup>, uno de los más conocidos y utilizados debido a la fácil interpretación de sus constantes<sup>13</sup>.

Para el desarrollo de la ecuación de Langmuir hay que tener en cuenta una serie de consideraciones: la adsorción tiene lugar únicamente sobre la superficie del sólido donde todos los sitios de unión son equivalentes entre sí, pues la superficie es uniforme, y donde solo una molécula se unirá a la superficie (adsorción en monocapa); no hay interacciones entre las distintas moléculas adsorbidas y se encuentran localizadas en posiciones específicas; y por último, las velocidades en el equilibrio de adsorción y desorción de moléculas en la superficie son iguales<sup>2,14</sup>.



En este equilibrio, sea  $N$  el número de posiciones de adsorción en la superficie del alga y  $\theta$  la fracción de posiciones del alga ocupadas por el adsorbato en el equilibrio.

La velocidad de adsorción es proporcional a la concentración del adsorbato y las posiciones de adsorción vacías:

$$v_{ads} = k_{ads}[\text{Zn}^{2+}] N (1 - \theta) \quad (2)$$

La velocidad de desorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas:

$$v_{des} = k_d N \theta \quad (3)$$

donde  $k_{ads}$  y  $k_d$  son las constantes de adsorción y desorción a una temperatura determinada.

Igualando ambas expresiones de velocidad y despejando  $\theta$  se obtiene:

$$k_{ads}[\text{Zn}^{2+}] N (1 - \theta) = k_d N \theta \quad (4)$$

$$\theta = \frac{k_{ads}[\text{Zn}^{2+}]}{(k_d + k_{ads}[\text{Zn}^{2+}])} = \frac{K_{ads}[\text{Zn}^{2+}]}{(1 + K_{ads}[\text{Zn}^{2+}])} \quad (5)$$

donde  $K_{ads} = k_{ads}/k_d$  representa la constante del equilibrio de adsorción.

Esta ecuación se puede expresar en términos de cantidad de especie adsorbida por masa de adsorbente ( $q$ ) sabiendo que  $\theta = q/Q_{m\acute{a}x}$ :

$$q = \frac{K_{ads} Q_{m\acute{a}x} [Zn^{2+}]}{(1 + K_{ads}[Zn^{2+}])} \quad (6)$$

donde  $Q_{m\acute{a}x}$  es el máximo valor de la cantidad adsorbida ( $q$ ).

La ecuaci3n 6 se conoce como Isoterma de Langmuir.

La capacidad de adsorci3n ( $q$ ) se mide en funci3n de la cantidad de especie que puede ser retenida por masa de adsorbente:

$$q = \frac{([Zn^{2+}]_0 - [Zn^{2+}]_{eq})V}{m_{alga}} \quad (7)$$

donde  $C_0$  y  $C_{eq}$  representan la concentraci3n inicial y en el equilibrio, respectivamente, de adsorbato,  $V$  el volumen total de la disoluci3n que est en contacto con el alga y  $m_{alga}$  la masa de adsorbente seco.

La propia ecuaci3n de Langmuir se puede linealizar de tres maneras diferentes<sup>15,16</sup>: dividiendo entre la inversa de la concentraci3n (Ecuaci3n 8), haciendo la inversa (Ecuaci3n 9) y multiplicando la inversa por la concentraci3n (Ecuaci3n 10).

$$\frac{q}{[Zn^{2+}]} = Q_{m\acute{a}x} \times K_{ads} - K_{ads}q \quad (8)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x} \times K_{ads}} \frac{1}{[Zn^{2+}]} + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} \quad (9)$$

$$\frac{[Zn^{2+}]}{q} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x} \times K_{ads}} + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} [Zn^{2+}] \quad (10)$$

Con estas nuevas ecuaciones si se representa  $\frac{q}{[Zn^{2+}]}$  vs.  $q$ ,  $\frac{1}{q}$  vs.  $\frac{1}{[Zn^{2+}]}$  y  $\frac{[Zn^{2+}]}{q}$  vs.  $[Zn^{2+}]$ , respectivamente, se obtienen los valores aproximados de  $Q_{m\acute{a}x}$  y  $K_{ads}$ .

## 1.4 Modelos cinéticos

Como se explica anteriormente, se van a realizar estudios del tiempo de adsorci3n, permitiendo a su vez realizar análisis cinéticos. Los modelos te3ricos que mejor describen las cinéticas de adsorci3n son el de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, aunque ambos sean los más usados, la utilizaci3n de uno u otro depende de cuál sea la etapa determinante de la velocidad.

El proceso de adsorción heterogénea se lleva a cabo, generalmente, en tres etapas: movimiento del adsorbato hacia la superficie del adsorbente, difusión del adsorbato entre los poros de la superficie exterior del adsorbente y el propio proceso de adsorción en la superficie interna del adsorbente. En un principio, la primera etapa sería la determinante de la velocidad pues es el proceso más lento de todos, sin embargo, esto se puede solucionar con agitación constante, de forma que las etapas limitantes serían las dos últimas. Si la etapa limitante es la difusión, los resultados se ajustarán mejor al modelo de pseudo primer orden; por el contrario, si la etapa que limita es la reacción química, el mejor modelo será el de pseudo segundo orden<sup>3</sup>.

#### 1.4.1 Modelo de pseudo primer orden

Este modelo, propuesto por Langergren, se define como<sup>17</sup>:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (11)$$

Integrando entre los límites  $q=0$  cuando  $t=0$  y  $q=q$  cuando  $t=t$  y reordenando se obtiene la ecuación cinética de pseudo orden uno:

$$\ln\left(\frac{q_e - q}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (12)$$

donde  $k_1$  es la constante de velocidad para este modelo de pseudo primer orden y  $q$  y  $q_e$  son las cantidades de catión zinc adsorbidas a un tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente.

#### 1.4.2 Modelo de pseudo segundo orden

En este modelo la expresión de la que se parte para el análisis es<sup>17</sup>:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (13)$$

Se organizan los términos y se integra bajo las mismas condiciones que antes, al despejar  $q$  se llega a la ecuación cinética de pseudo orden dos:

$$q = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e} \quad (14)$$

donde  $q$  y  $q_e$  son las cantidades de catión zinc adsorbidas a un tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente, y  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden.

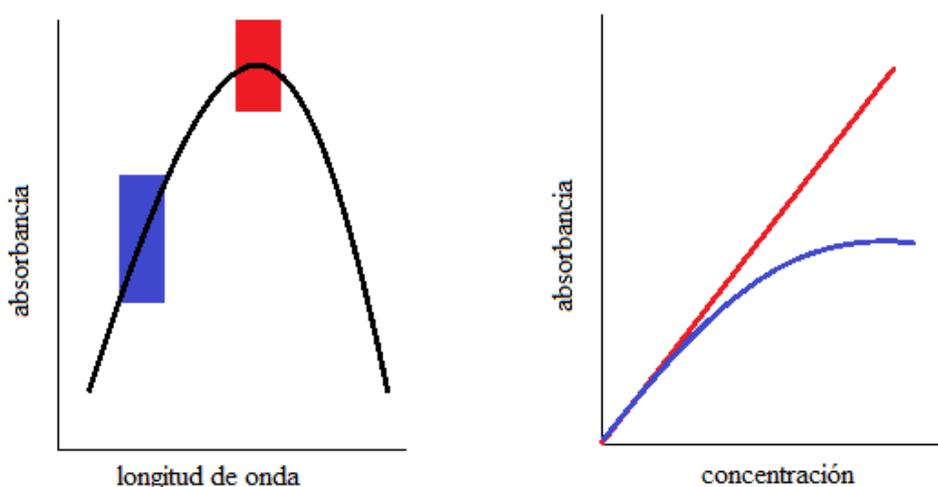
## 1.5 Espectroscopia UV-vis

La técnica usada para la determinación de catión zinc en el medio fue la espectroscopia electrónica de absorción, la cual se basa en la medición de la transmitancia ( $T$ ) o la absorbancia ( $A$ ) de la disolución en el interior de una cubeta. La relación entre esta medición y la concentración del analito se comporta conforme a la ley de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (15)$$

donde  $A$  y  $T$  son absorbancia y transmitancia respectivamente,  $I_0$  es la intensidad de radiación que incide sobre la muestra e  $I$  la que transmite,  $b$  es la longitud de trayectoria de la muestra,  $c$  la concentración del adsorbente y  $\epsilon$  la absorptividad molar o el coeficiente de extinción molar.

Para que este comportamiento sea lineal es necesario medir la concentración en la longitud de onda máxima o en regiones planas de adsorción, pues es en estas zonas donde a grandes cambios de la longitud de onda habrá una mínima variación de la absorbancia (Fig. 7), se gana sensibilidad en el método.



*Figura 7. Relación de la linealidad con la longitud de onda*

La adsorción de radiación por parte de una especie atómica o molecular se considera un proceso en dos etapas: excitación electrónica (ec. 16) y relajación (ec. 17).



La energía absorbida provoca cambios en la configuración electrónica de la especie, moviéndose los electrones del estado electrónico fundamental hasta uno excitado. Dependiendo de la energía necesaria para generar este cambio se conocen tres regiones: ultravioleta (160-400 nm), visible (400-780 nm) e infrarroja (12800-10  $\text{cm}^{-1}$ ). Para las condiciones de este estudio se va a trabajar en la región visible.

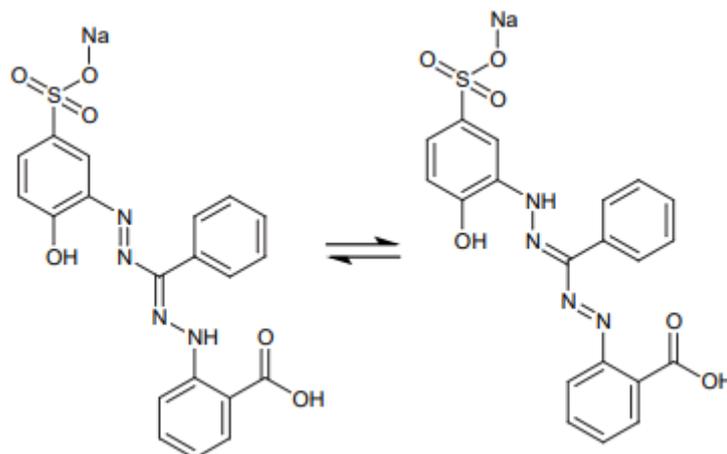
El proceso de relajación ocurre cuando cesa la radiación, los electrones vuelven a su estado fundamental porque el tiempo de vida del estado excitado es muy breve ( $10^{-9}$  s).

Los electrones que se excitan son los de enlace, por lo tanto, para que haya absorción de la radiación, y por consiguiente poder determinar la concentración por Lambert-Beer es imprescindible que haya electrones de valencia que puedan ser excitados<sup>18</sup>. Las especies orgánicas son todas capaces de absorber la radiación electromagnética porque tienen electrones de valencia suficientes para ser excitados, sin embargo no ocurre lo mismo con las especies inorgánicas, pues no todas presentan electrones de no enlace capaces de absorber la radiación. Los iones de los metales de la primera serie de transición, por lo general, absorben en la región del visible ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ...). No es el caso del catión de estudio porque, aunque sí tenga electrones para ser excitados lo que no tiene son orbitales libres próximos (pasar de un 3d a un 4s supone mucha energía). Por este motivo es que se necesita la formación de un complejo con un compuesto orgánico.

Este complejo consiste en un grupo donador de electrones (compuesto orgánico) y otro aceptor (ión metálico), de forma que cuando se recibe radiación uno de los electrones del donador se excita hasta un orbital del aceptor dando lugar a un proceso de oxoreducción interno<sup>18</sup>. Este proceso sí se produce en la región visible y, por lo tanto, ya puede ser determinado por espectroscopia de adsorción.

Existe más de un agente complejante para el catión zinc<sup>19</sup>, 2-benzoilpiridinatiosemicarbazona (BPT), ácido 3-hidroxibenzilaminobenzoico y

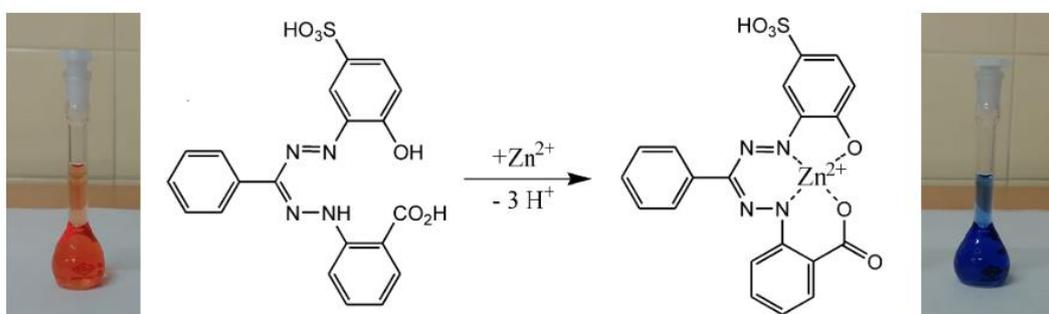
metilgloxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (MGBPT) entre otros, cada uno con su longitud de onda máxima y su pH óptimo. El que se va a utilizar en este estudio es el 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformazilbenceno, llamado comúnmente Zincon<sup>20</sup> (Fig. 8).



**Figura 8.** Estructura resonante del Zincon.

Fuente: Areco, M. M., dos Santos Afonso, M. & Valdman, E., 2007<sup>20</sup>

En estado libre este ligando quelato presenta color naranja debido a sus grupos cromóforos, típicos de compuestos orgánicos. Cuando se forma el complejo con el zinc cambia a color azul muy intenso (Fig. 9). Este color azul es el que determina la longitud de onda a la que se han de realizar las medidas,  $\lambda=620 \text{ nm}^{20}$ . El complejo formado, Zn-Zincon, necesita de un medio tamponado a pH=9, por ello se usa una disolución reguladora de ácido bórico<sup>21</sup>.



**Figura 9.** Estructura del Zincon libre y complejado con el metal.

Fuente: Säbel, C. E., Neureuther, J. M. & Siemann, S., 2010<sup>21</sup>

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1 Reactivos y disoluciones**

Se han estudiado varias maneras de preparar la disolución stock de Zincon (Alfa Aesar, Kandel, Alemania). Siguiendo el modelo del Standard Methods<sup>22</sup> se quiso disolver el Zincon en una gran cantidad de metanol, sin embargo, por su baja solubilidad en disolventes orgánicos fue necesario mantener en agitación con ayuda de un baño de ultrasonidos durante una noche, proceso que tampoco dio resultado aún pasada una semana.

Se usó, por consiguiente, otro método donde sí se consiguió disolver el Zincon, primero en una pequeña cantidad de NaOH 1M (Panreac Química S.A., Barcelona, España) para después llevarlo a la disolución con agua<sup>20,21</sup>. Este método no necesitó agitación y dio lugar a una disolución stock de  $1.87 \times 10^{-3} M$  de Zincon (color naranja) que se guardó en la nevera (4°C) alejada de la luz, para mantenerla estable, por lo menos, una semana; además, requiere de un medio básico. Se prepara entonces una disolución tampón de ácido bórico<sup>20</sup> (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania), que amortigua a pH=9, con una concentración de 0.228 M y 0.511 M de sosa y bórico, respectivamente.

La fuente de catión zinc fue una disolución  $265.96 \text{ mg L}^{-1}$  que se obtuvo al disolver sulfato de zinc heptahidratado ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (Scharlau, FEROSA, Barcelona, España) en agua destilada.

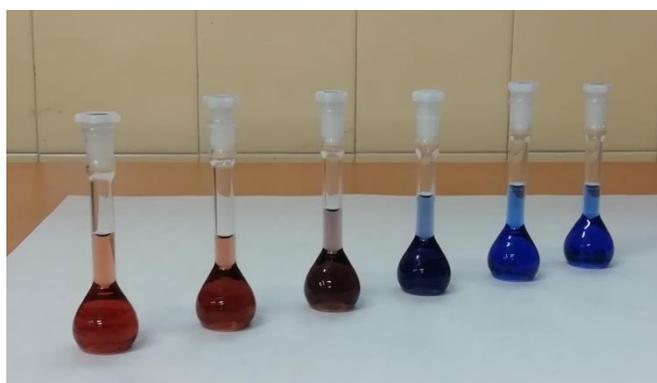
Para los estudios de pH, donde se buscó mantener el pH del medio en un rango determinado, fue necesario preparar disoluciones de NaOH y HCl (Panreac Química SA, Barcelona, Spain). Con una concentración de 0.1 M para ambas fue suficiente para generar pequeños cambios en el pH.

### **2.2 Determinación de $\text{Zn}^{+2}$**

Todas las determinaciones de catión zinc se realizaron preparando en un matraz Erlenmeyer (10 mL) 0.2 mL de la disolución colorante (Zincon), 1 mL de la disolución tampón (ácido bórico) y un volumen determinado de la disolución de zinc para mantener

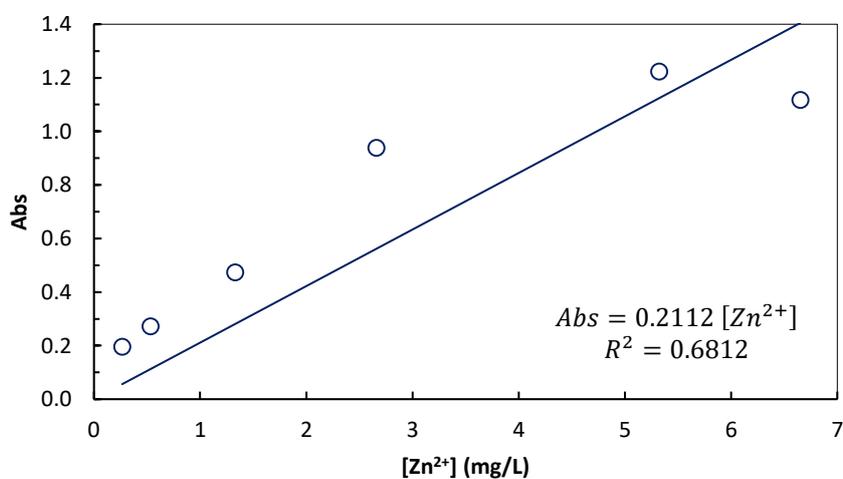
la concentración en el rango lineal, y enrasado con agua destilada (Fig. 10). Las medidas de absorbancia se hicieron con una cubeta de vidrio en un espectrofotómetro (Zuzi Spectrophotometer 4211/20) a una longitud de onda de 620 nm<sup>21</sup> (debido al color azul del complejo formado).

Parte importante del proceso ha sido poner el método a punto para la obtención del calibrado ya que no se había hecho hasta la fecha en el laboratorio de investigación y es necesario obtener la relación directa entre la concentración de adsorbato y el parámetro que se va a medir, en este caso la absorbancia, pues las medidas se van a realizar con un espectrofotómetro siguiendo la Ley de Lambert-Beer (ec. 15).



*Figura 10. Disoluciones típicas de un calibrado de zinc, de menor a mayor concentración.*

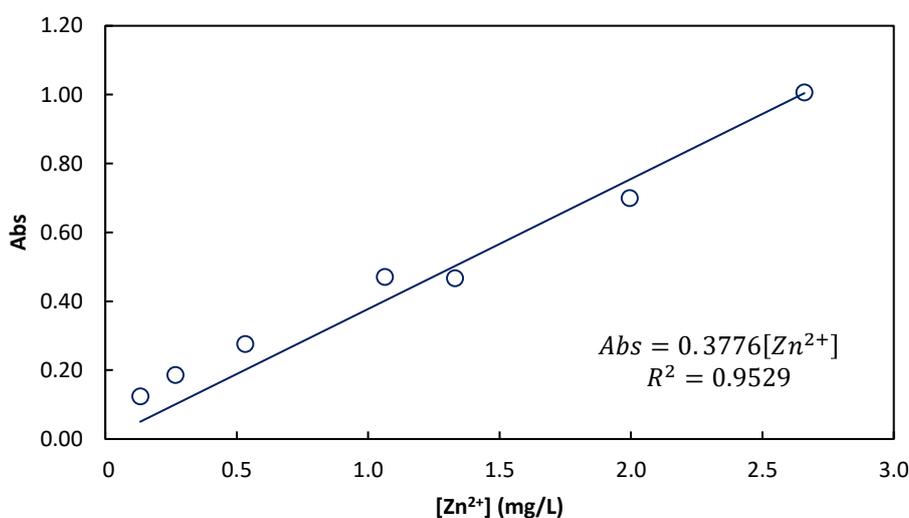
En los primeros ensayos se observó que a partir de una determinada concentración de zinc no se cumplía la ley de Lambert-Beer.



*Gráfica 1. Recta de calibrado para Zn<sup>2+</sup> en presencia de Zincon y medio tamponado. Absorbancia medida a 620 nm.*

A la vista de la gráfica 1 se pudo decir que a concentraciones superiores a 3 mg/L se perdía la linealidad de la curva de calibrado.

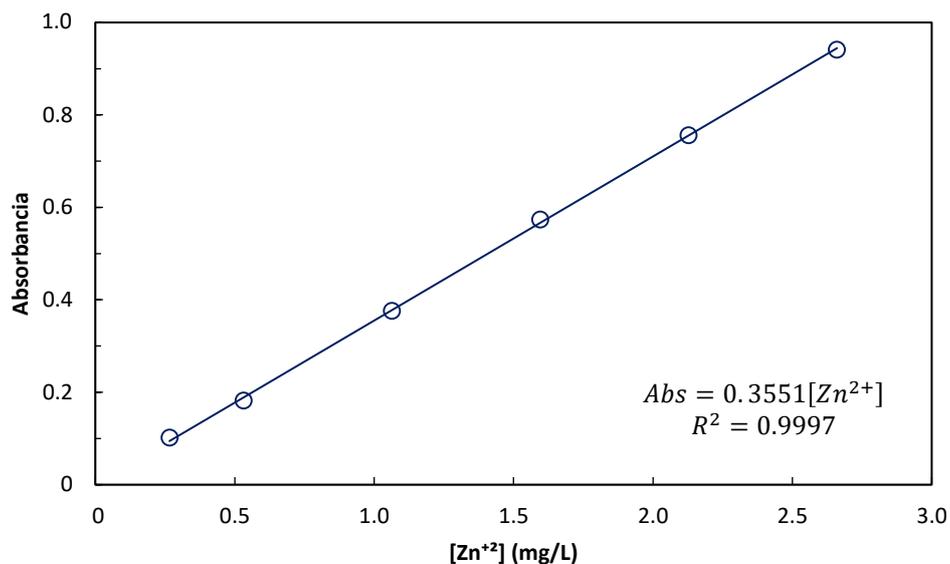
Tras reducir la toma de volúmenes para acondicionar las concentraciones finales se hizo un calibrado con una disolución estándar de zinc 1000 mg L<sup>-1</sup> para comprobar que la disolución madre de zinc preparada está en buenas condiciones. Siguiendo el mismo método que para los anteriores calibrados se obtuvo la gráfica 2, donde se comprobó que efectivamente la disolución estaba bien preparada.



*Gráfica 2. Recta de calibrado para la disolución estándar de zinc. Absorbancia medida a 620 nm.*

Por último, se observó que el cambio de pipeta para la toma de volúmenes de disolución madre aparecía reflejado en los calibrados, por ello, se ajustaron de nuevo las condiciones para poder usar una única pipeta en todo el calibrado y reducir así los errores aleatorios.

Una vez acondicionado el calibrado este se repitió varias veces a lo largo del estudio planteado, no solo por los posibles errores experimentales, también por la propia degradación de la disolución del Zincon, el cual se supone estable solo una semana<sup>21</sup>. El calibrado que se obtuvo de forma general atendió al de la gráfica 3.



*Gráfica 3. Recta de calibrado típica para la determinación de  $Zn^{2+}$  en presencia de Zincon y con medio tamponado a  $pH=9$ . Absorbancia medida a 620 nm.*

## 2.3 Influencia del pH

Para llevar a cabo el estudio del efecto del pH, se añadieron en distintos matraces Erlenmeyer 50 mL de una disolución  $125 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Zn^{+2}$  junto con distintas cantidades de las disoluciones 1M de ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido sódico (NaOH). De esta manera queda el pH ajustado en un rango de 2-6. Finalmente se añadieron los 0.1 g de alga y se mantuvieron en agitación constante.

El contacto entre el alga y la disolución daba lugar a variaciones en el pH inicial, por lo tanto, se estuvo midiendo el pH cada 15 min de agitación para añadir los volúmenes necesarios de sosa o clorhídrico y mantener el pH en los valores deseados dentro del rango. Cuando el pH se estabilizó, se realizaron las medidas espectrofotométricas para la determinación del catión zinc.

## 2.4 Estudio cinético

Los estudios cinéticos se llevaron a cabo añadiendo en un matraz Erlenmeyer 50 mL de una disolución  $125 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Zn^{+2}$  y 0.1 g de alga. Una vez establecido el contacto entre adsorbente y adsorbato se inició la agitación constante y se empezó a contar el tiempo. Inicialmente se tomaron alícuotas cada 5 min, sin embargo, a medida que avanzaba la

cinética la concentración de  $Zn^{2+}$  en el medio cambiaba con mayor lentitud y las medidas se realizaron cada 10 min.

El estudio cinético se realizó a pH=5-5.5, valores que se consideraron adecuados una vez analizados datos experimentales del estudio de influencia de pH. Este se controló durante todo el proceso mediante un electrodo de vidrio introducido en la disolución y ajustándolo con adiciones de sosa y clorhídrico según fuese necesario para mantener el pH estable.

La determinación del zinc se realizó empleando el mismo método espectrofotométrico.

## **2.5 Estudios de equilibrio de adsorción**

Para realizar los estudios de equilibrio es necesario conocer como varía la capacidad de adsorción con la concentración de zinc (II) en el medio. Estos estudios no han podido realizarse debido a la suspensión de toda actividad presencial por causa del Covid-19, aunque a continuación se muestra el procedimiento que se debería seguir para poder obtener una isoterma de adsorción.

Se introducen 50 mL de disolución de zinc de diferentes concentraciones en diversos matraces Erlenmeyer junto con 0.1 g aproximados del alga. Se ajusta durante todo el proceso el pH a 5.5 adicionando NaOH y HCl 1M (de acuerdo con lo obtenido en los análisis de los estudios de pH) y se mantienen en agitación constante durante un mínimo de 40 min (según los resultados obtenidos en los estudios de tiempo).

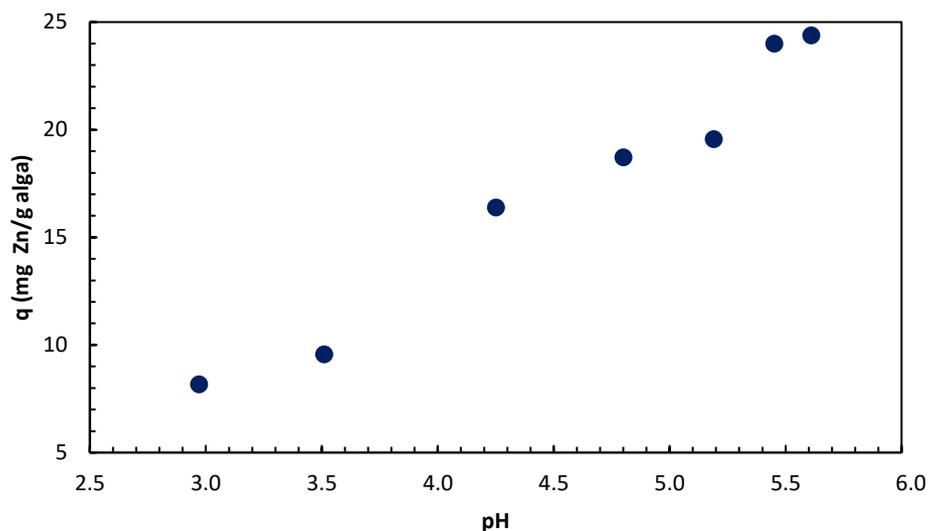
Tras este período de tiempo, suponiendo que se ha alcanzado el equilibrio, se toman alícuotas de cada uno de los matraces para determinar, siguiendo el mismo método, la concentración de zinc que permanece en disolución y que, por lo tanto, no se ha adsorbido.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Estudio de la influencia del pH

Con este estudio se buscó determinar cuál es el rango de pH en el que es más adecuada la adsorción del catión Zn (II). Conociendo que los grupos ácido de las algas (alginatos y fucoidanos) no se desprotonan hasta llegar a pH=2 y que el zinc precipita como óxido por encima de pH=7 se tomaron estos valores como mínimo y máximo en su estudio.

Con los valores obtenidos de absorbancia se calcularon las concentraciones finales de  $Zn^{2+}$  en el medio (ec. 15) y, según la ecuación 7, se determinó el valor de  $q_e$  para cada valor de pH. El resultado se muestra en la gráfica 4.



**Gráfica 4.** Efecto del pH sobre la adsorción del metal en *S. muticum* ( $m=0.1$  g,  $C_0=127$  mg/L).

De acuerdo con la gráfica se observan tres tramos definidos:

A  $pH < 3.5$  la adsorción es muy baja, y se debe principalmente a los grupos sulfónico del fucoidano. A partir de  $pH=2$  ( $pK_{\text{ácido sulfónico}}=1-2.5$ )<sup>23</sup> los grupos ácido del fucoidano comienzan a desprotonarse generando vacantes para los cationes zinc y posibilitando su adsorción, sin embargo, este polisacárido se encuentra en muy baja concentración y por ello la adsorción a pH bajos es mínima.

A partir de pH=3.5 se observa un incremento de la capacidad de adsorción como consecuencia de la desprotonación de los grupos carboxilo del alginato. El pKa de los ácidos manurónico y gulurónico es 3.38 y 3.65<sup>5</sup>, respectivamente, y su desprotonación es más significativa debido a la abundancia del alginato en la pared celular. La pérdida de los protones da lugar a la formación de equilibrios competitivos con los cationes zinc a medida que aumenta el pH, las vacantes son cada vez mayores viéndose favorecido el equilibrio de adsorción en la superficie del alga.

A pH=5.5 el equilibrio de desprotonación está completamente desplazado, todas las posiciones de la superficie de unión están vacantes y la adsorción del catión zinc alcanza su máximo.

Si se siguiese aumentando el pH se producirían nuevos equilibrios competitivos entre la adsorción y la precipitación del zinc. A pH altos aumenta la concentración de iones hidroxilo generando la formación del óxido (pH≈7), que precipita sin adsorberse.

A la vista de la gráfica, se puede concluir que el pH óptimo para la adsorción del catión zinc en alga *S. muticum* es de 5.5. Es en este valor donde el equilibrio de adsorción es máximo y, por lo tanto, donde se realizaron los estudios posteriores.

### **3.1.1 Influencia del pH en diferentes tipos de algas**

Se ha estudiado el comportamiento del zinc en otras algas como el *Fucus Serratus*<sup>24</sup> y la *Padina sp.*<sup>23</sup>. Ambas, por ser pardas, presentan la pared celular con la misma estructura de celulosa, alginatos y fucooidanos que el alga *S. muticum*, por consiguiente, se espera el mismo comportamiento frente al pH.

También se han estudiado otras algas que no son feofíceas como la *Gracillaria sp.* y la *Ulva sp.*<sup>23</sup>, roja y verde, respectivamente. La estructura de la pared celular de este tipo de algas difiere enormemente con respecto a las pardas, no contiene en su matriz ni el ácido algínico ni los fucooidanos, principales encargados del control del pH en las algas pardas, sin embargo, contienen otros polisacáridos sulfatados (galactanos) que suplen esta función.

En la tabla 1 se recogen las referencias bibliográficas de distintos estudios de adsorción de Zn<sup>2+</sup> empleando diferentes tipos de algas. Tal y como puede observarse, el pH óptimo

se encuentra entre 4.5 y 7, por lo general en 5.5 independientemente del alga, por lo tanto, el comportamiento frente al pH es similar.

	<b>Especie</b>	<b>pH</b>	<b>Referencia</b>
Algas pardas	<i>Sargassum muticum</i>	5.5	Este estudio
	<i>Sargassum fluitans</i>	4.5	5
	<i>Padina</i>	5.5	23
	<i>Fucus serratus</i>	5.5	24
	<i>Fucus vesiculosus</i>	4.5	5
	<i>Laminaria japonica</i>	4.5	5
	Algas rojas	<i>Gracillaria sp</i>	5.5
<i>Palmaria palmata</i>		6.5-7	24
Algas verdes	<i>Ulva sp</i>	5.5	23
	<i>Codium vermilaria</i>	6	24

*Tabla 1. pH óptimo para la adsorción de Zn<sup>2+</sup> en diferentes bioadsorbente.*

### **3.1.2 Influencia del pH en la adsorción de diferentes cationes metálicos empleando el alga *S. muticum* como bioadsorbente**

La dependencia de la adsorción de metales frente al pH debería depender, no solo de la naturaleza del alga, sino de la química del metal en disolución. Sin embargo, la gran mayoría de los metales solo se presentan en estado iónico hasta pH aproximadamente de 7 (varía según el catión), por encima de este se eliminan por precipitación.

Este factor hace que el pH de adsorción solo se vea influenciado por la estructura de la pared celular del bioadsorbente, entonces, estudiando la misma alga se espera que el rango de pH sea similar para todos los metales.

Efectivamente, a la vista de la tabla 2, donde se recogen las referencias bibliográficas de distintos estudios de adsorción con *Sargassum* para diferentes cationes divalentes, el valor del pH se mantiene similar para todos los cationes en un mismo bioadsorbente.

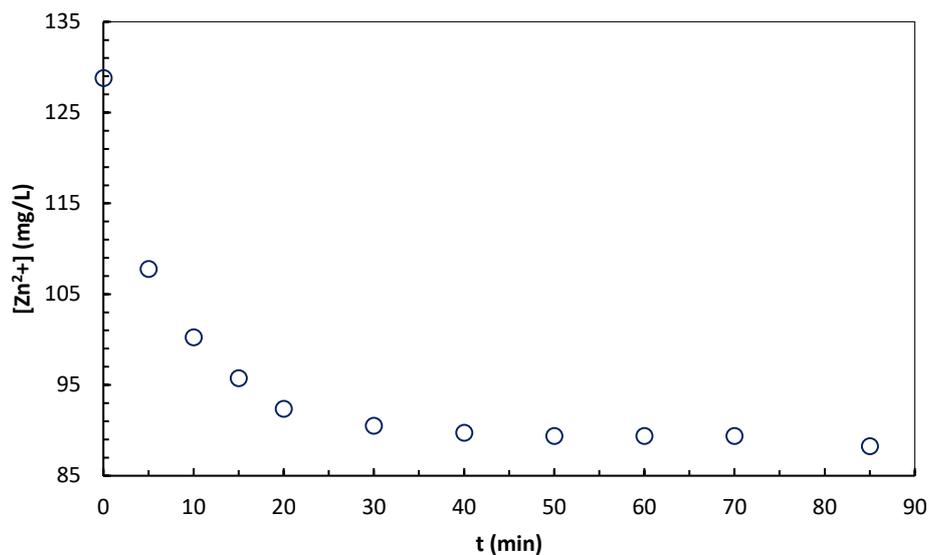
<b>Metal</b>	<b>Especie</b>	<b>pH</b>	<b>Referencia</b>
Zn	<i>S. muticum</i>	5.5	Este estudio
	<i>S. fluitans</i>	4.5	5
Cd	<i>S. muticum</i>	4.5	23
	<i>S. fluitans</i>	4.5	5
Cu	<i>S. muticum</i>	5.5	23
	<i>S. fluitans</i>	4.5	5
Ni	<i>S. muticum</i>	5.5	23
	<i>S. fluitans</i>	3.5	5
Pb	<i>S. muticum</i>	5	23
	<i>S. fluitans</i>	5	5
Hg	<i>S. muticum</i>	5	13

*Tabla 2. pH óptimo para la adsorción de diversos metales en Sargassum.*

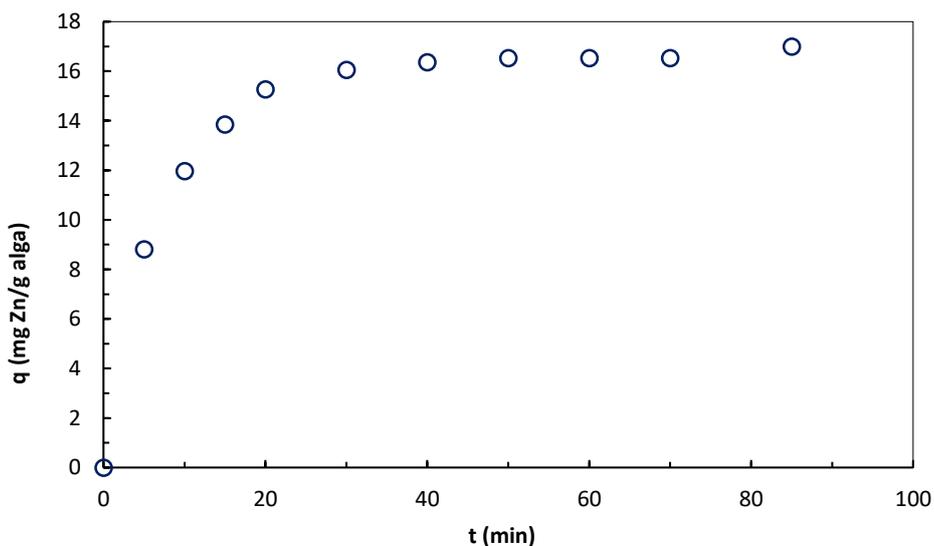
### 3.2 Estudio cinético

La cantidad retenida depende, entre otras cosas, del tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato. Este tiempo, a su vez, viene determinado por la naturaleza de las especies implicadas en el proceso, cuanto más afines sean antes se alcanzará el equilibrio de adsorción.

Con este estudio se buscó determinar cuál es el tiempo necesario para este tipo de bioadsorción y comprobar la afinidad entre el alga y el catión metálico. Con los valores obtenidos de absorbancia para cada tiempo se calcularon las concentraciones de  $Zn^{2+}$  que permanece en disolución (ec. 15) y sus respectivas capacidades de adsorción (ec. 7) y se representaron frente al tiempo, obteniendo las gráficas 5 y 6.



**Gráfica 5.** Variación de la concentración de  $Zn^{2+}$  en *S. muticum* con el tiempo  
( $m=0.1$  g,  $C_0=129$  mg/L,  $pH=5.4$ ).



**Gráfica 6.** Efecto del tiempo sobre la adsorción del metal en *S. muticum*  
( $m=0.1$  g,  $C_0=129$  mg/L,  $pH=5.4$ ).

En las gráficas se observa que el equilibrio de desprotonación es rápido, inicialmente existen gran número de vacantes en la superficie del alga que en muy poco tiempo son ocupadas por el metal, retirándose de la disolución y disminuyendo su concentración dando lugar a un aumento progresivo de la cantidad adsorbida.

Después de un cierto tiempo, la reacción cinética de adsorción se ralentiza, las vacantes generadas disponibles son cada vez menores y su ocupación por los cationes es más lenta.

A tiempos mayores, todas las vacantes desprotonadas están ocupadas por los cationes, por mucho que aumente el tiempo de contacto no hay más posibilidad de adsorción y el equilibrio se estabiliza.

A la vista de las gráficas se puede concluir que la saturación de la superficie de *Sargassum muticum* ocurre pasados los 40 min (80% del metal adsorbido). De acuerdo con esto, en estudios posteriores, 1 hora se consideró suficiente para alcanzar el equilibrio.

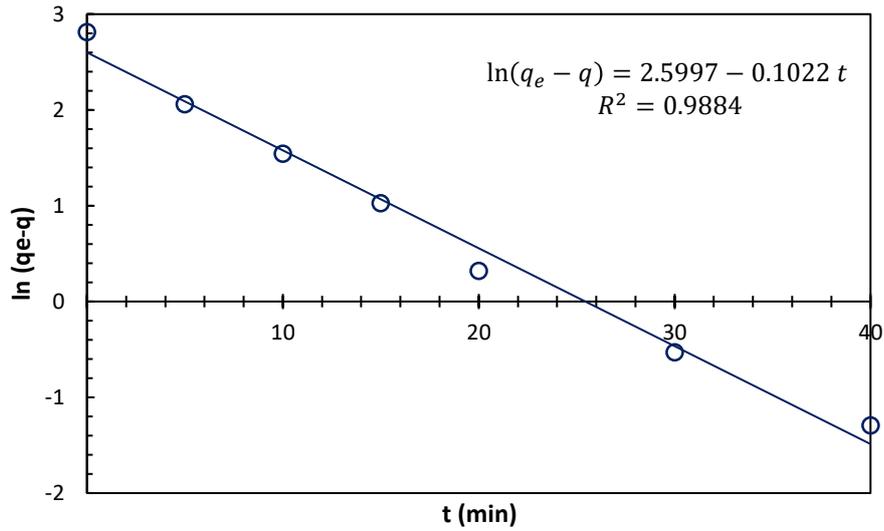
Por lo general, los estudios con algas pardas y metales observan tiempos de adsorción cortos (el 90% adsorbido a la hora)<sup>23</sup>. Hay casos extremos, como la adsorción de cadmio en *Durvillaea potatorum*<sup>23</sup> o la de mercurio en *Sargassum muticum*<sup>3</sup>, en los que el equilibrio se alcanza en tan solo 30 min, mientras que la eliminación de diferentes metales en *Fucus serratus*<sup>24</sup> hasta las 3h de contacto no empieza a ser significativa.

En el caso de las algas rojas y verdes, el equilibrio tarda menos en producirse<sup>20,23</sup>, alrededor de unos 20 min, debido a la química de su pared celular la cantidad de sitios activos es inferior y la saturación se alcanza más fácilmente.

Que los tiempos sean tan cortos de idea de la gran afinidad entre las algas y los cationes metálicos, pues independientemente del tipo de alga y de metal la eliminación es máxima pasadas, como mucho, 3 horas, lo que supone tiempos relativamente rápidos en comparación con otros tipos de adsorción.

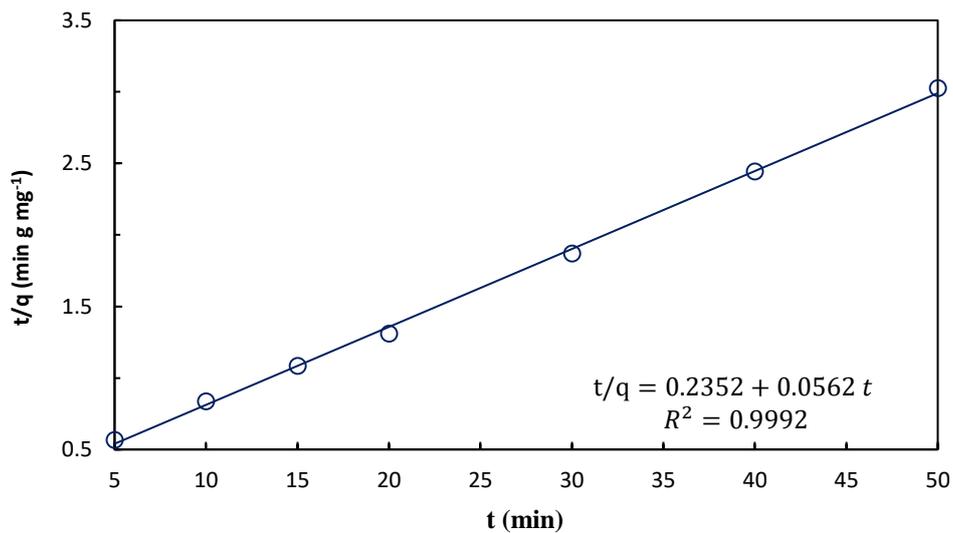
Los datos obtenidos se analizaron de acuerdo con los modelos cinéticos de pseudo orden uno (ec. 12) y pseudo orden dos (ec. 14) linealizados.

La representación de  $\ln(q_e - q)$  frente a  $t$  de acuerdo con el modelo de pseudo primer orden se observa en la gráfica 7, donde a partir de la pendiente se pudo obtener el valor de la constante de pseudo orden uno (en  $\text{min}^{-1}$ ) y de la ordenada en el origen el valor de la cantidad de zinc adsorbida en el equilibrio (en  $\text{mg/g}$ ), ambos valores recogidos en la tabla 3.



**Gráfica 7.** Modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de zinc en *S. muticum*  
( $m=0.1$  g,  $C_0=129$  mg/L,  $pH=5.4$ )

De la pendiente de la gráfica 8, donde se representó  $t/q$  frente al tiempo de acuerdo con el modelo de pseudo segundo orden, se obtuvo la cantidad adsorbida en el equilibrio (en  $\text{mg g}^{-1}$ ) y de la ordenada en el origen la constante de pseudo orden dos (en  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), también recogidos en la tabla 3.



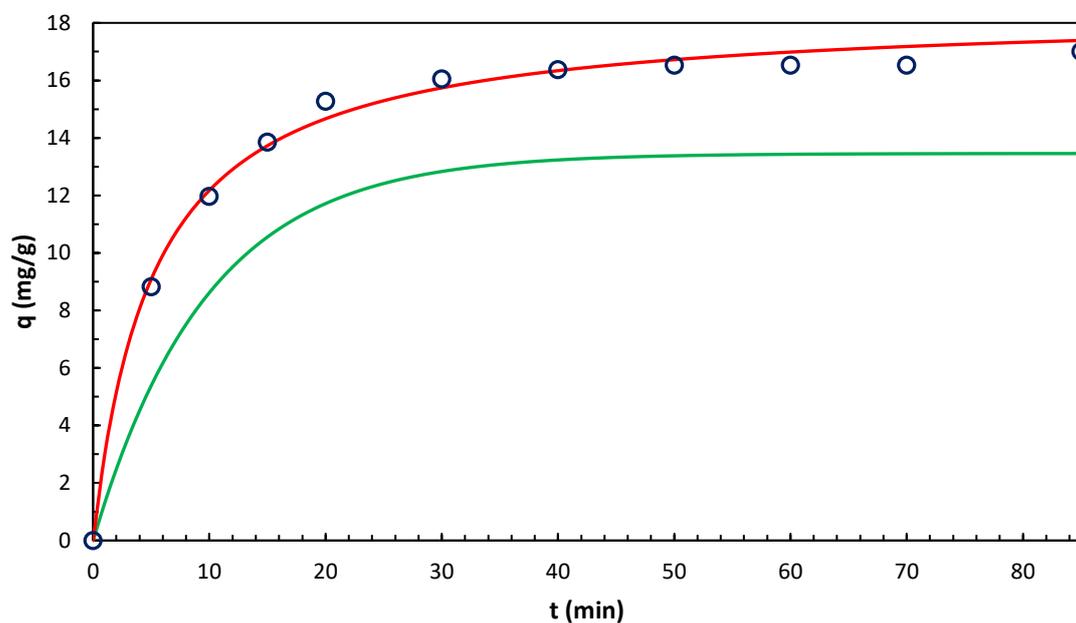
**Gráfica 8.** Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de zinc en *S. muticum*  
( $m=0.1$  g,  $C_0=129$  mg L<sup>-1</sup>,  $pH=5.4$ )

<b>q<sub>e</sub> experimental</b> (mg g <sup>-1</sup> )	<b>Pseudo primero orden</b>	
	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )
16.6 ±1.3	13.5 ±1.4	0.102 ±0.005

<b>q<sub>e</sub> experimental</b> (mg g <sup>-1</sup> )	<b>Pseudo segundo orden</b>			
	Linealizado		No linealizado	
	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
16.6 ±1.3	17.8 ±1.7	0.013 ±0.003	18.4 ±0.3	0.0105 ±0.0005

**Tabla 3.** Parámetros experimentales y de los modelos cinéticos de pseudo orden uno y pseudo orden dos a concentración de catión zinc de 129 mg L<sup>-1</sup>.

En la gráfica 9 se muestra el ajuste de los datos experimentales a los dos modelos cinéticos, pudiendo deducirse que es el modelo de pseudo segundo orden el que mejor explica los datos experimentales ya que existe una concordancia muy buena entre ambos.



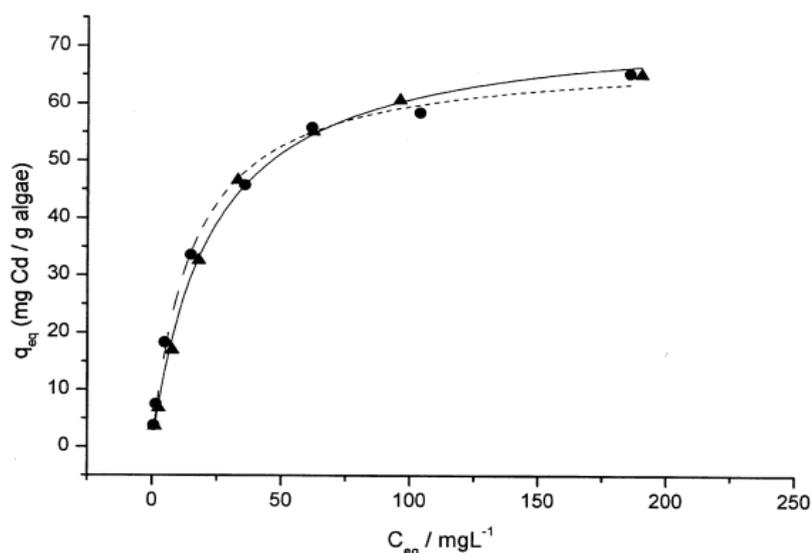
**Gráfica 9.** Variación de la concentración de Zn<sup>2+</sup> con el tiempo. Puntos: datos experimentales. Línea verde: ajuste pseudo orden uno (linealizado). Línea roja: ajuste pseudo orden dos (no linealizado).

De acuerdo con estos resultados, se puede concluir que la etapa limitante del proceso de adsorción es el propio equilibrio de adsorción del catión zinc sobre la superficie de la *Sargassum muticum*.

### 3.3 Estudios de equilibrio

Una vez que se conocen las condiciones óptimas de pH (5.5) y tiempo de contacto (1h) para la adsorción del  $Zn^{2+}$  en el alga *Sargassum* se realizarían los estudios de equilibrio, es decir, ver como varía la capacidad de adsorción con la concentración de zinc. El análisis de los datos de equilibrio se realiza con el modelo de isothermas de Langmuir, que además proporciona información sobre la afinidad entre adsorbente y adsorbato.

En la gráfica 10 se muestra un ejemplo de cuál es la forma típica que se suele observar para una isoterma de Langmuir; responde a una representación no lineal donde la cantidad adsorbida ( $q$ ) aumenta de forma más o menos lineal a concentraciones bajas de adsorbato, sin embargo, este crecimiento de la variación no es infinito, igual que en el estudio cinético, la tendencia de aumento disminuye hasta alcanzar un valor máximo de acuerdo con la saturación del alga que se conoce como  $Q_{m\acute{a}x}$ . La pendiente de la zona lineal de crecimiento depende de la  $K_{ads}$ , a mayor pendiente indica que la afinidad entre catión y alga es mayor, independientemente de la capacidad de adsorción.



**Gráfica 10.** Isoterma de Langmuir para la adsorción de cadmio en *S. muticum* a diferentes valores de pH: (●) pH=4.5; (▲) pH=6. ( $C_0=2.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $m \text{ alga}=0.1 \text{ g}$ ).

Fuente: Lodeiro, P., Cordero, B., Grille, Z., Herrero, R. & Sastre De Vicente, M. E., 2004 <sup>12</sup>

En este trabajo se comparan los valores obtenidos por diversos estudios del comportamiento como bioadsorbente de los diferentes tipos de algas; en todos ellos se utilizó el modelo de Langmuir para analizar los datos experimentales, el cual permite obtener la adsorción máxima ( $Q_{\text{máx}}$ ) y la afinidad del alga por el respectivo metal ( $K_{\text{ads}}$ ). Los valores de  $Q_{\text{máx}}$  y  $K_{\text{ads}}$ , obtenidos por ajuste de Langmuir, se recogieron en las tablas 4 y 5 para diferentes bioadsorbentes y diferentes cationes, respectivamente.

Las diferencias en las capacidades máximas de adsorción de metal en los diferentes tipos de bioadsorbente dependen tanto de la composición de la pared celular del alga (tabla 4) como de los mecanismos involucrados para los diferentes iones de los metales pesados (tabla 5)<sup>23</sup>.

Por lo general, las algas pardas alcanzan las mayores capacidades de adsorción en comparación con las especies de algas rojas y verdes, y a su vez, estas primeras presentan mayor capacidad.

	<b>Especie</b>	<b><math>Q_{\text{máx}}</math> (mmol/g alga)</b>	<b>Referencia</b>
Algas pardas	<i>Sargassum muticum</i>	0.50	23
	<i>Laminaria japonica</i>	1.40	5
	<i>Sargassum fluitans</i>	1.18	5
	<i>Padina</i> sp	0.81	23
	<i>Fucus vesiculosus</i>	0.80	5
	<i>Fucus serratus</i>	0.71	24
Algas rojas	<i>Gracillaria</i> sp	0.40	23
	<i>Palmaria palmata</i>	0.45	24
Algas verdes	<i>Ulva</i> sp	0.54	23
	<i>Codium vermilaria</i>	0.32	24

**Tabla 4.** Capacidad de bioadsorción del  $Zn^{2+}$  en diferentes tipos de alga.

Esta variación de la  $Q_{\text{máx}}$  está directamente relacionada con la estructura química de la pared celular de cada tipo de alga. Las pardas tienen una pared rica en alginatos, los cuales presentan una gran afinidad con los cationes divalentes debido al reordenamiento que sufren en forma de “caja de huevos” (Fig. 4). Tanto algas verdes como rojas carecen de tales compuestos, sin embargo, que estas últimas presenten mayor capacidad de adsorción

se debe a la presencia de galactanos en su matriz celular, estos polisacáridos actúan como sustituyentes de los alginatos, aunque por su estructura no son tan afines a los cationes y da lugar a menores adsorciones. Depende de la especie, pero por lo general las verdes no presentan siquiera celulosa en su pared, su poca proporción de polisacárido es la causante de su baja adsorción.

Entre los propios ordenes de las algas pardas estudiadas (*Laminaria*, *Fucales*, *Padina* y *Sargassum*) existen también diferencias en el máximo de adsorción, lo que se explica por la proporción de ácido gulurónico que forma el alginato en cada especie. La región en zig-zag de la “caja de huevos” la forman las cadenas de gulurónico (G), mientras que el manurónico (M) actúa como terminador de esta estructura<sup>5</sup>, por lo tanto, cuanto menor sea la relación M:G mayor será el contenido de regiones homopoliméricas GG y mejor será entonces el proceso de bioadsorción de acuerdo con el modelo de “caja de huevos”<sup>5</sup>. Por ejemplo, el alga *S. fluitans* presenta una frecuencia de secuencias GG de 0.81 mientras que en *S. muticum* es únicamente de 0.59<sup>5</sup>.

Conocer la relación de la variación con el tipo de metal es más complejo. Esto se debe a que durante el proceso de bioadsorción están involucrados muchos otros mecanismos de unión de metales, más allá de la adición a la superficie del alga, como el intercambio iónico, complejación, coordinación o microprecipitación, e incluso, por la complejidad de la superficie de las algas, es posible que varios de estos mecanismos ocurran de forma simultánea<sup>5</sup>.

<b>Metal</b>	<b>Q<sub>máx</sub> (mmol/g alga)</b>	<b>K<sub>ads</sub> (L mmol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referencia</b>
Zn	0.50	13.63	23
Cd	1.06	7.31	12
Cu	0.99	8.78	23
Ni	0.61	4.69	23
Pb	1.16	14.23	23
Hg	0.94	30.9	13

**Tabla 5.** Capacidad de adsorción de diversos metales en *Sargassum muticum*.

Las diferencias que se observan en la adsorción máxima de los metales son moderadas, aunque sí es importante remarcar la simplicidad del zinc como catión divalente.

Como se dijo anteriormente, la elevada capacidad de adsorción no tiene por qué estar referida al propio proceso de adsorción sino a otros mecanismos de unión que puedan estar ocurriendo en el medio. El Hg es un buen ejemplo de esto, se conoce que tiene varios estados de oxidación estables generando procesos redox complementarios, se reduce y precipita, por lo que no se tiene una adsorción entendida como tal, sino que se combina con un proceso redox<sup>13</sup>. El caso del zinc es totalmente opuesto, el tener todos los orbitales completamente llenos y sin posibilidad de cambiar su estado de oxidación, lo convierten en el candidato perfecto para un estudio como los de adsorción, donde las interacciones entre los iones son de tipo electrostático.

Otro factor que comparar es la constante del Langmuir, que determina la afinidad entre el metal y el alga, así pues, cuanto mayor sea  $K_{ads}$  más selectividad entre adsorbente y adsorbato.

Las diferencias observadas en las constantes de la tabla 5 son más significativas que para las capacidades de adsorción, sin embargo, la justificación de esta variación es igual de compleja. No existe un único factor que determine la mayor o menor afinidad entre metal y alga, podrían ser relaciones de dureza entre los cationes y el ácido gulurónico, el tipo de enlace que se forme entre ellos o, de nuevo, las proporciones existentes entre regiones M:G y GG.

## 4. CONCLUSIONES

Se ha conseguido establecer un método adecuado para la determinación espectrofotométrica del catión zinc en el medio gracias a la utilización del Zincon como agente cromóforo, dando lugar a una medición sencilla y con muy buenos resultados, los cuales muestran una buena eficacia del alga *Sargassum muticum* como bioadsorbente frente al catión zinc.

Debido a la química de las algas, el pH es un parámetro difícil de ajustar y estabilizar: a pH bajos la adsorción es mínima, pero a pH altos hay riesgo de precipitación del catión zinc en forma de especie neutra. El estudio del pH permite determinar un máximo de adsorción para el zinc de 5.5.

La cinética de adsorción se describe perfectamente por el modelo de pseudo segundo orden con una constante de  $0.0134 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , lo que demuestra que la etapa limitante del proceso es la propia adsorción del catión sobre la superficie del alga. También se encontró que es un proceso rápido, pues en tan solo 40 minutos se consigue eliminar el 80% del metal de la disolución.

En cuando a las isotermas se comprueba que se ajustan bien al modelo de Langmuir, resultando una adsorción máxima baja con respecto a otros metales, únicamente de  $0.50 \text{ mmol g}^{-1}$ , pero con una elevada afinidad por el alga de estudio de  $13.63 \text{ L mmol}^{-1}$ .

Por lo general, para todos los cationes divalentes de los metales pesados, los pH se encuentran en un rango de 4-6 y los tiempos para alcanzar el equilibrio son cortos, y aunque las diferencias más importantes sean en la capacidad máxima de adsorción, debido a la complejidad del equilibrio, los resultados indican que la bioadsorción con algas es un buen mecanismo para la eliminación de metales.

## CONCLUSIONES

Conseguíuse establecer un método adecuado para a determinación espectrofotométrica do catión zinc no medio grazas á utilización do Zincon como axente cromóforo, dando lugar a unha medición sinxela e con moi bos resultados, os cales mostran unha boa eficacia do alga *Sargassum muticum* como bioadsorbente fronte ao catión zinc.

Debido á química das algas, o pH é un parámetro difícil de axustar e estabilizar: a pH baixos a absorción é mínima, pero a pH altos hai risco de precipitación do catión zinc en forma de especie neutra. O estudo do pH permite determinar un máximo de adsorción para o zinc de 5.5.

A cinética de absorción descríbese perfectamente polo modelo de pseudo segunda orde cunha constante de  $0.0134 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , o que demostra que a etapa limitante do proceso é a propia absorción do catión sobre a superficie da alga. Tamén se atopou que é un proceso rápido, pois en tan só 40 minutos conséguese eliminar o 80% do metal da disolución.

En canto ás isothermas compróbase que se axustan ben ao modelo de Langmuir, resultando unha absorción máxima baixa con respecto a outros metais, unicamente de  $0.50 \text{ mmol g}^{-1}$ , pero cunha elevada afinidade polo alga de estudo de  $13.63 \text{ L mmol}^{-1}$ .

Polo xeral, para todos os catións divalentes dos metais pesados, os pH atópanse nun rango de 4-6 e os tempos para alcanzar os equilibrios son curtos, e aínda que as diferenzas máis importantes atópanse na capacidade máxima de absorción, debido á complexidade do equilibrio, os resultados indican que a bioadsorción con algas é un bo mecanismo para a eliminación de metais.

## CONCLUSIONS

A suitable method for the spectrophotometric determination of zinc cation in the medium has been established by use of Zincon as a colouring agent. The experimental measurements are simple and give very good results, which demonstrate the good effectiveness of *Sargassum muticum* as a bioadsorbent for zinc cation.

Due to the chemistry of the algae, the pH is a difficult parameter to adjust and stabilize; the adsorption is minimal at low pH, but there is risk of precipitation of zinc cation as of neutral species at high pH. The pH studies come to the conclusion that a maximum adsorption for zinc is found around 5.5.

Kinetics is perfectly described by the pseudo-second order model with a rate constant of  $0.0134 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , which proves that the rate-limiting step of the process is the adsorption of the cation itself on the surface of the algae. It was also found that the process is fast, 80% of the metal is removed from the solution in just 40 minutes.

The equilibrium data are well fitted by the Langmuir model. Although the maximum adsorption is low compared to other metals, only  $0.50 \text{ mmol g}^{-1}$ , instead zinc shows a high affinity for the studied seaweed,  $13.63 \text{ L mmol}^{-1}$ .

On the whole, the best pH range is between 4 and 6 for all algae-heavy metal cation sorption studies, and the time to reach the equilibrium is short. Despite of important differences in maximum adsorption uptakes, it seems clear that biosorption with algae is a good technology for the removal of divalent cations.

## 5. CRONOGRAMA

Semanas		Búsqueda bibliográfica	Parte experimental			Redacción de la memoria
			Calibrado	pH	Cinética	
Enero	5					
Febrero	1					
	2					
	3					
	4					
Marzo	1					
	2					
	3					
	4					
Abril	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
Mayo	1					
	2					
	3					
	4					
Junio	1					
	2					
	3					

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Inglezakis V.J. and Puolopoulos S.G. Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis, en *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications* 31–32 (Amsterdam: Elsevier, 2006).
2. Levine, I. N. Química de superficies, en *Fisicoquímica* 483–488 (Madrid: McGraw-Hill, 5ª ed., 2004).
3. Carro de Diego, L. Eliminación de mercurio de efluentes acuosos con materiales de bajo coste: proceso combinado de bioadsorción-reducucción. *A Coruña, Universidade da Coruña*. Tesis doctoral (2012).
4. Cabioc' H, J., Y., J. F., Toquin, A. Le, Verlaque, M. & Meinesz, A. Atlántico y Mediterráneo, en *Guía de las algas del Atlántico y del Mediterráneo: un estudio de las algas de los mares de Europa* 12–17, 104, 216 (Barcelona: Omega, 2007).
5. Davis, T. A., Volesky, B. & Mucci, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.* **37**, 4311–4330 (2003).
6. Haug, A., Bjerrum, J., Buchardt, O., Olsen, G. E., Pedersen, C., Toft, J. The affinity of some divalent metals for different types of alginates. *Acta Chem. Scand.* **15**, 1794–1795 (1961).
7. Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J. C. & Thom, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Lett.* **32**, 195–198 (1973).
8. Permyakov A., E. The binding of zinc ions to proteins, en *Metalloproteomics* 283–284 (Hoboken: John Wiley & Sons, 2009).
9. Nordberg, G. Metales: propiedades químicas y toxicidad, en *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo* vol. II 51–52 (2001).
10. Office of Dietary Supplements, en *Department of health & human services* (National Institutes of Health, 2019).
11. Gonzalez-Romero, E., González-Costas, J. M., Magallanes-Chapela, M. & García, J. Electroanálisis simultáneo de Cu, Pb, Cd y Zn en muestras de agua de diferente

- procedencia, en *Bioagua. Red gallega de bioremediación y energía del agua* 50 (Vigo: Tórculo Comunicación Gráfica, S. A., 2019).
12. Lodeiro, P., Cordero, B., Grille, Z., Herrero, R. & Sastre De Vicente, M. E. Physicochemical studies of cadmium(II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnol. Bioeng.* **88**, 237–247 (2004).
  13. Carro, L., Barriada, J. L., Herrero, R. & Sastre de Vicente, M. E. Surface modifications of *Sargassum muticum* algal biomass for mercury removal: A physicochemical study in batch and continuous flow conditions. *Chem. Eng. J.* **229**, 378–387 (2013).
  14. Cooney, D. Chapter 3: The nature of adsorption; Chapter 4: Adsorption equilibria, en *Adsorption design for wastewater treatment* 27–50 (Florida: Lewis publisher, 1999).
  15. Potgieter, J. H. Adsorption of methylene blue on activated carbon: An experiment illustrating both the Langmuir and Freundlich isotherms. *J. Chem. Educ.* **68**, 349–350 (1991).
  16. Harris, D. C. Nonlinear least-squares curve fitting with Microsoft Excel Solver. *J. Chem. Educ.* **75**, 119–121 (1998).
  17. Murillo, Y. S., Giraldo, L. & Moreno, J. C. Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-vis. *Rev. Colomb. Química* **40**, 91–103 (2011).
  18. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. Capítulo 13: Introducción a la espectrometría por absorción molecular ultravioleta y visible; Capítulo 14: Aplicaciones de la espectrometría por absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible, en *Principios de análisis instrumental* 336,337, 367–377 (Mexico: Cengage, 6ª ed., 2008).
  19. Abdulla, F. H. Determination of zinc ions in drinking water distribution systems (PVC pipes) by Spectrophotometric method. *Diyala J. Pure Sci.* **12**, 64–78 (2015).
  20. Areco, M. M., dos Santos Afonso, M. & Valdman, E. Zinc biosorption by seaweed illustrated by the zincon colorimetric method and the Langmuir isotherm. *J. Chem. Educ.* **84**, 302–305 (2007).

21. Säbel, C. E., Neureuther, J. M. & Siemann, S. A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon. *Anal. Biochem.* **397**, 218–226 (2010).
22. Greenberg, A. E., Clescerl, L. S. & Eaton, A. D. Part 3000: Metals, en *Standard Methods for the examination of water and wastewater* 497–500 (Washington: American Public Health Association, 1992).
23. Sheng, P. X., Ting, Y. P., Chen, J. P. & Hong, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.* **275**, 131–141 (2004).
24. Ahmady-Asbchin, S., Andres, Y., Gerente, C. & Cloirec, P. Le. Natural seaweed waste as sorbent for heavy metal removal from solution. *Environ. Technol.* **30**, 755–762 (2009).