



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

# Grado en Química

## Memoria del Trabajo de Fin de Grado

**Estudio físico-químico de eliminación de cationes Zn(II) en  
disolución acuosa mediante el empleo de macroalgas  
marinas**

**Estudo físico-químico de eliminación de catións Zn(II) en  
disolución acuosa mediante o emprego de macroalgas  
mariñas**

**Physicochemical study of Zn(II) cations removal in aqueous  
solutions using marine macroalgae**

**Manuel Prado Sánchez**

**Curso: 2020 - 2021.**

**Convocatoria: Julio**

*Directores:*

*Roberto Herrero Rodríguez  
José Luis Barriada Pereira*

## RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio comparativo del proceso de adsorción del catión  $Zn^{+2}$  mediante el uso de tres algas distintas: *Fucus vesiculosus* (alga parda), *Mastocarpus stellatus* (alga roja) y *Codium tomentosum* (alga verde).

Se evaluó la influencia del pH con el fin de conocer el rango adecuado en el cual llevar a cabo la adsorción. Los resultados obtenidos evidenciaron que los más idóneos para las distintas algas son: entre 5 y 7 para el alga parda, entre 6 y 7 para el alga roja y entre 4 y 7 para el alga verde.

En lo referente a los estudios cinéticos, se observó que las tres algas alcanzaron el equilibrio de adsorción en tiempos relativamente cortos: para el alga verde y alga roja el equilibrio se alcanzó a los 25 min, mientras que, para el alga parda, a los 40 min. Por otra parte, para la misma concentración inicial de  $Zn^{+2}$  (125 mg/L), tanto el alga roja como el alga parda, eliminaron una mayor cantidad de adsorbato del medio, en torno al 50%, mientras que el alga verde solo consiguió eliminar un 20% de  $Zn^{+2}$ .

Finalmente, se realizaron estudios de adsorción a tres temperaturas distintas (25 °C, 35 °C y 50 °C) y, mediante representación gráfica de isothermas de Langmuir, se observó una influencia de la temperatura en el caso del alga *Mastocarpus stellatus*, mientras que para las algas *Fucus vesiculosus* y *Codium tomentosum*, tanto las gráficas como los valores de  $q_{max}$  y  $K_{ads}$  no difirieron con la variación de temperatura.

**Palabras clave:** adsorción, isoterma de Langmuir, *Fucus vesiculosus*, *Mastocarpus stellatus*, *Codium tomentosum*, modelos cinéticos,  $Zn^{+2}$ .

## RESUMO

Neste traballo realizouse un estudo comparativo do proceso de adsorción do catión  $Zn^{+2}$  mediante o uso de tres algas distintas: *Fucus vesiculosus* (alga parda), *Mastocarpus stellatus* (alga vermella) e *Codium tomentosum* (alga verde).

Avaliouse a influencia do pH co fin de coñecer o rango adecuado no cal levar a cabo a adsorción. Os resultados obtidos evidenciaron que os máis idóneos para as distintas algas son: entre 5 e 7 para a alga parda, entre 6 e 7 para a alga vermella e entre 4 e 7 para a alga verde.

No referente aos estudos cinéticos observouse que as tres algas alcanzan o equilibrio de adsorción en tempos relativamente cortos: para a alga verde e a alga vermella alcanzouse o equilibrio ós 25 min, mentres que para a alga parda, ós 40 min. Por outra parte, para a mesma concentración inicial de  $Zn^{+2}$  (125 mg/L), tanto a alga vermella como a alga parda, eliminaron unha maior cantidade de adsorbato do medio, en torno ó 50%, mentres que a alga verde so conseguiu eliminar un 20% de  $Zn^{+2}$ .

Finalmente, realizáronse estudos de adsorción a tres temperaturas distintas (25 °C, 35 °C e 50 °C) e, mediante representación gráfica das isothermas de Langmuir, observouse a influencia da temperatura no caso da alga *Mastocarpus stellatus*, mentres que para as algas *Fucus vesiculosus* e *Codium tomentosum* tanto as gráficas como os valores de  $q_{max}$  e  $K_{ads}$  non diferiron ca variación da temperatura.

**Palabras clave:** adsorción, isoterma de Langmuir, *Fucus vesiculosus*, *Mastocarpus stellatus*, *Codium tomentosum*, modelos cinéticos,  $Zn^{+2}$ .

## ABSTRACT

In this work, a comparative study of the  $Zn^{+2}$  cation adsorption process was carried out using three different algae: *Fucus vesiculosus* (brown alga), *Mastocarpus stellatus* (red alga) and *Codium tomentosum* (green alga).

The influence of pH was evaluated in order to determine the appropriate range in which to carry out adsorption. The results obtained showed that the most suitable for the different algae are: between 5 and 7 for the brown alga, between 6 and 7 for the red alga and between 4 and 7 for the green alga.

Regarding the kinetic studies, it was observed that the three algae reached the adsorption equilibrium in relatively short times: for the green and red algae the equilibrium was reached after 25 min, while for the brown alga 40 min were required. On the other hand, for the same initial concentration of  $Zn^{+2}$  (125 mg/L), both the red and brown algae eliminated a larger amount of adsorbate from the medium, around 50%, while the green alga only attained 20% of  $Zn^{+2}$  elimination.

Finally, adsorption studies were carried out at three different temperatures (25° C, 35° C and 50° C) and, using Langmuir isotherm graphs, an influence of temperature was observed in the case of the alga *Mastocarpus stellatus*, while for the algae *Fucus vesiculosus* and *Codium tomentosum*, both the graphs and the values of  $q_{max}$  and  $K_{ads}$  did not change with temperature.

**Key words:** Langmuir isotherm, *Fucus vesiculosus*, *Mastocarpus stellatus*, *Codium tomentosum*, kinetics models,  $Zn^{+2}$ .

## OBJETIVOS

El objetivo general de la investigación es realizar un estudio sobre las diferencias observadas en procesos de adsorción de  $Zn^{+2}$  mediante el empleo de tres algas distintas: *Fucus vesiculosus*, *Mastocarpus stellatus* y *Codium tomentosum*. Para la consecución de este propósito se proponen los siguientes objetivos específicos:

- a) Optimizar el método colorimétrico de cara a poder sistematizar el proceso de cuantificación de la concentración de  $Zn^{+2}$  mediante espectrofotometría UV-vis.
- b) Realizar estudios cinéticos con la intención de conocer el tiempo de equilibrio, así como el porcentaje de eliminación del  $Zn^{+2}$ .
- c) Analizar los modelos cinéticos más apropiados para estudiar el proceso de adsorción.
- d) Evaluar la influencia del pH con objeto de obtener un rango apropiado en el cual llevar a cabo la adsorción.
- e) Obtener isotermas de adsorción de Langmuir a tres temperaturas distintas con la finalidad de hallar el valor de la capacidad máxima de adsorción y de la constante de Langmuir para cada alga, así como evaluar una posible influencia de la temperatura en el proceso.

## ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN TEÓRICA .....	1
1.1.	Proceso de adsorción. Adsorbente y adsorbato .....	1
1.2.	Bioadsorbentes: tipos y clasificación.....	3
1.2.1.	Algas rojas.....	3
1.2.2.	Algas verdes .....	5
1.2.3.	Algas pardas .....	5
2.	VARIABLES DEL SISTEMA.....	7
2.1.	Influencia del pH .....	7
2.2.	Influencia del tiempo .....	8
2.3.	Efecto de la concentración .....	10
2.4.	Efecto de la temperatura .....	14
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	15
3.1.	Determinación del $Zn^{+2}$ : optimización del método colorimétrico .....	15
3.2.	Estudios cinéticos .....	18
3.3.	Influencia del pH .....	18
3.4.	Efecto de la concentración y la temperatura .....	19
4.	RESULTADOS .....	19
4.1.	Estudios cinéticos .....	19
4.2.	Influencia del pH .....	26
4.3.	Efecto de la concentración y la temperatura .....	29
4.3.1.	Comparación de métodos lineales y no lineales .....	29
4.3.2.	Isotermas de adsorción.....	31
5.	CONCLUSIONES .....	39
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	42
7.	CRONOGRAMA .....	45

## **1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA**

La contaminación por metales pesados es un problema ambiental de preocupación mundial. Los metales pesados como el cobre, plomo, cadmio, zinc y níquel se encuentran dentro de los metales más comunes en efluentes industriales e incluso, a bajas concentraciones, estos pueden ser dañinos para los seres vivos. El zinc es un oligoelemento esencial para los seres humanos, no obstante, niveles altos de este pueden ser nocivos para la salud (Kennedy et al., 2018).

Existen diferentes tipos de técnicas para eliminar metales de aguas residuales tales como: precipitación química, adsorción, extracción con disolvente, intercambio iónico, separación por membrana, electrólisis... Sin embargo, el gran problema que engloba la mayoría de las técnicas es que requieren de equipos costosos, no eliminan una gran cantidad de metal del medio y generan productos tóxicos que requieren de posterior eliminación. De esta manera, una solución a estos problemas es la utilización de biomasa muerta en procesos de adsorción, ya que se obtienen muy buenos resultados y constituye un material de bajo coste (Lodeiro et al., 2005). El empleo de materiales biológicos para los procesos de adsorción de especies catiónicas o aniónicas ha sido bien aceptado y divulgado durante las últimas décadas eliminando satisfactoriamente algunos iones contaminantes de desechos acuosos o efluentes industriales.

### **1.1. Proceso de adsorción. Adsorbente y adsorbato**

La adsorción es un proceso basado en la captura y/o acumulación de una sustancia, conocida como adsorbato en la interfase entre dos fases, que puede ser sólida y líquida o sólida y gas. El proceso de adsorción depende de numerosos factores: la superficie del adsorbente, los parámetros físico-químicos del medio (pH, temperatura, fuerza iónica), el tiempo en el que permanezcan en contacto el adsorbente y adsorbato, el tipo de adsorción, etc (Carro de Diego, 2012).

La adsorción de sólidos puede ser de dos tipos: fisisorción (adsorción física) y quimisorción (adsorción química). En la fisisorción, las moléculas del adsorbato se mantienen unidas al sólido mediante interacciones de tipo van der Waals que son de carácter débil. En la quimisorción, a diferencia de la adsorción física, se produce una reacción en la superficie del adsorbente, por lo que el mecanismo de unión ocurre a través

de enlaces relativamente fuertes (Levine, 2014). Los cambios entálpicos del proceso suelen presentar valores más elevados en el caso de la quimisorción (de -10 a -200 kcal/mol), sin embargo, en el caso de la fisisorción es menor (de -1 a -10 kcal/mol), por lo que la energía que se desprende cuando una molécula sufre una adsorción física es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación (Atkins, 1999; Levine, 2014). Cabe destacar que en el proceso de quimisorción, la distancia que separa al adsorbato de la superficie del sólido es mucho menor que en el caso de la fisisorción (Figura 1).

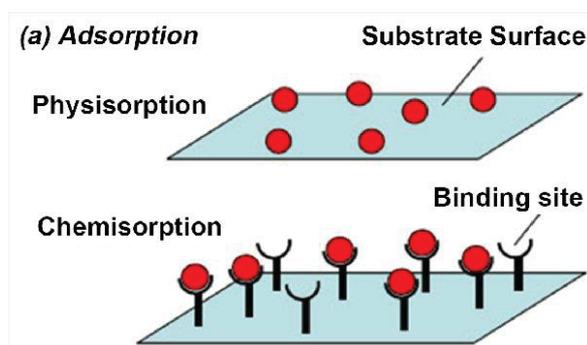


Figura 1. Tipos de adsorción: quimisorción y fisisorción (Kennedy et al., 2018).

Cuando los adsorbentes son de origen biológico, el proceso se denomina bioadsorción. Éstos describen el proceso de eliminación de metales pesados mediante biomasa muerta, lo cual implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. El proceso de bioadsorción no debe confundirse con la bioacumulación, en el cual la eliminación de metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo (Davis et al., 2003).

El sólido en donde se produce la adsorción se denomina adsorbente o sustrato y el gas o sustancia en disolución adsorbida sobre su superficie, se denomina adsorbato. De entre los muchos tipos de bioadsorbentes que existen, las algas han demostrado ser altamente efectivas para la eliminación de metales tales como el  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  y  $Zn^{+2}$  (Davis et al., 2003; Sastre de Vicente et al., 2020). La principal diferencia entre los adsorbatos metálicos reside en el tamaño del ion, pues en función de este se van a producir cambios en la capacidad de adsorción en los sitios activos del alga, en la difusión intrapartícula y en la velocidad del proceso global. Otro factor a tener en cuenta en los procesos de adsorción es la concentración del ion metálico pues modificaciones de la misma van a provocar cambios en los estudios de eliminación de cationes metálicos (Carro de Diego, 2012).

## 1.2. Bioadsorbentes: tipos y clasificación

Los bioadsorbentes empleados a lo largo de este estudio fueron algas de distinta naturaleza. Existen numerosas clasificaciones para las mismas, pero la más indicada de cara al estudio de procesos de adsorción es la clasificación en función de su pared celular. Las algas que se emplearon a lo largo de esta experiencia fueron: *Mastocarpus stellatus* (alga roja o rodófito), *Codium tomentosum* (alga verde o clorófito) y *Fucus vesiculosus* (alga parda o feófito). En su pared celular todas presentan dos partes diferenciadas como son el esqueleto fibrilar (nivel interno) y la matriz amorfa (nivel externo) (Figura 2).

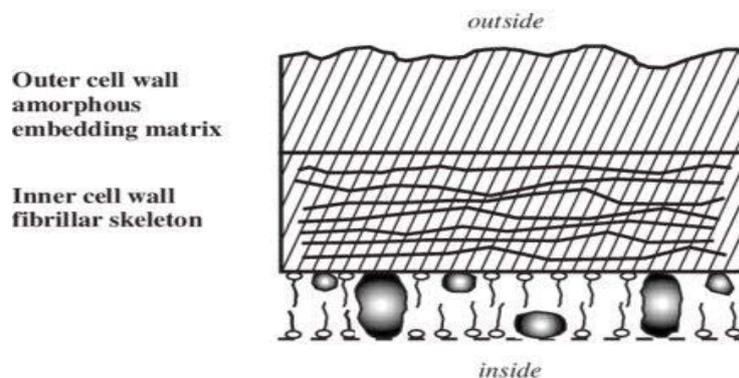


Figura 2. Estructura de la pared celular de las algas (Davis et al., 2003).

Las diferencias de la pared celular entre unas algas y otras son las que van a determinar las diferencias en el proceso de adsorción. Para ello es conveniente estudiar tanto la estructura como los componentes de las mismas.

### 1.2.1. Algas rojas

El esqueleto fibrilar del alga roja está formado por manano o xilano y su matriz amorfa está formada principalmente por carragenanos y galactanos sulfatados (Percival & McDowell, 1967). Su estructura aparece reflejada en la Figura 3.

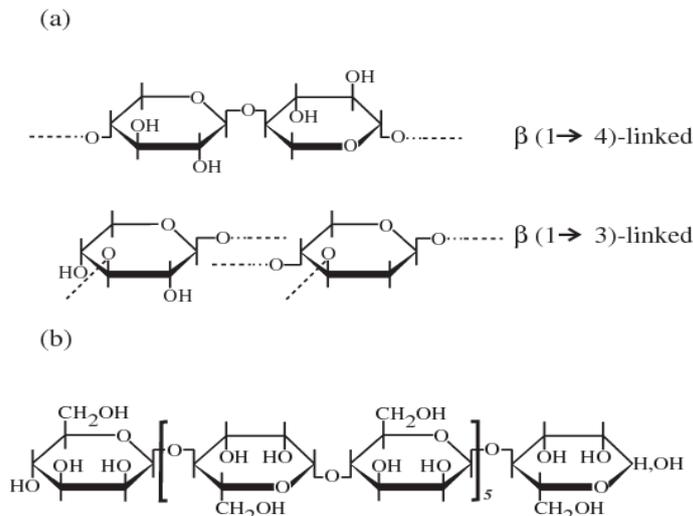


Figura 3. Estructura del esqueleto fibrilar en algas rojas. a) Unidades estructurales presentes en el xilano. b) Estructura del manano (Davis et al., 2003).

La matriz amorfa es el componente más importante de la pared celular de la cual depende la adsorción. Los carragenanos (Figura 4) son uno de los principales componentes de la matriz y su estructura consiste en alternar 3- $\beta$ -D-galactopiranosas enlazadas y 4- $\alpha$ -D-galactopiranosas enlazadas. Son cadenas de polisacáridos de aproximadamente 25.000 derivados de galactosa con constitución regular, pero imprecisa (Herrero et al., 2008).

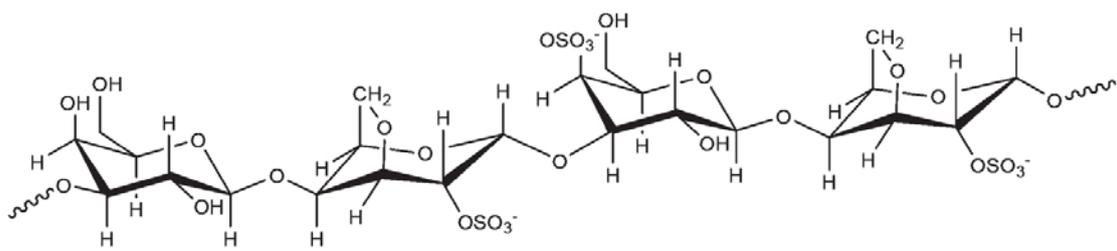


Figura 4. Estructura de los carragenanos.(Kerton et al., 2014)

Por otro lado, otro componente a destacar de la matriz amorfa es el agar hidrocoloide gelificante. Este está formado principalmente por unidades de L-3,6-anhidro- $\alpha$ -galactopiranosas.

Debido a que poseen un elevado número de galactanos sulfatados, las algas rojas destacan por tener grupos con ácido sulfónico ( $R-SO_3H$ ) cuyo pKa se encuentra entre 1.0-2.5 (Sheng et al., 2004).

### 1.2.2. Algas verdes

Las algas verdes destacan por poseer un esqueleto microfibrilar de xilano o manano, de igual manera que las algas rojas. La diferencia que existe entre las algas rojas y las clorófitas reside en la matriz amorfa, pues en estas últimas está formada por heteropolisacáridos complejos que incluyen galactosa, arabinosa o xilosa entre otros (Percival & McDowell, 1967). En esta matriz de polisacáridos la cantidad de ácidos carboxílicos es menor, por lo tanto, es de esperar que tenga una menor capacidad de adsorción de moléculas de adsorbato (Davis et al., 2003).

### 1.2.3. Algas pardas

Las algas pardas se caracterizan por tener un esqueleto fibrilar de celulosa, el cuál aporta rigidez a la pared. La matriz amorfa está formada en su mayoría por alginatos y en menor medida por fucoidanos. Estos polisacáridos (Figura 5) son cadenas de éster-sulfato que forman bloques unidos por L-fucosa en posiciones  $\alpha(1\rightarrow2)$  (Lodeiro et al., 2005) y se encuentran en porcentajes que varían entre un 5 y 20% (Percival & McDowell, 1967). Estas cadenas presentan grupos de ácido sulfónico que son los responsables del proceso de adsorción a pH bajos.

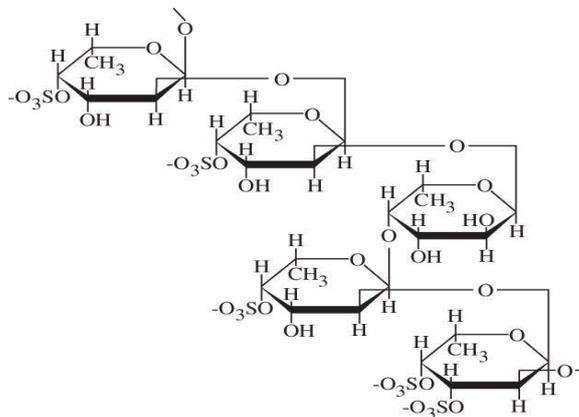


Figura 5. Estructura fucoidanos (Davis et al., 2003).

Por otra parte, los alginatos, cuyo componente mayoritario es el ácido alginico (Figura 6), constituyen entre un 14-40% de la masa del alga seca. Se trata de un polímero constituido por unidades monoméricas de  $\beta$ -D-manurónico y  $\alpha$ -L-gulurónico (Lodeiro et al., 2005).

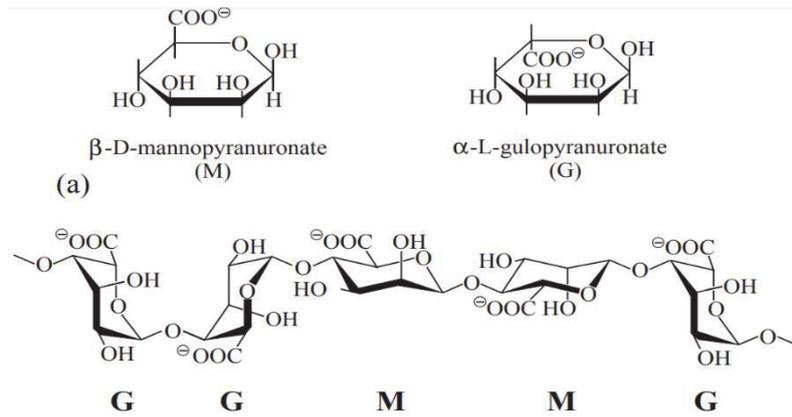


Figura 6. Estructura del ácido algínico (Davis et al., 2003).

Los grupos que contienen ácidos son los principales responsables de la adsorción del metal al alga, donde el más importante es el ácido carboxílico, el cual está presente en la estructura del ácido algínico y cuyo valor de pKa está comprendido entre 3.0-3.5, el cual puede verse modificado levemente por la fuerza iónica del medio (Rey-Castro et al., 2003). A partir de estos valores de pH los ácidos manurónicos y gulurónicos que constituyen el ácido algínico comienzan a desprotonarse. Los alginatos destacan por tener un elevado número de ácidos carboxílicos y se ha demostrado su importancia en los procesos de adsorción, puesto que si se realiza una esterificación sobre estos grupos se disminuye la capacidad de adsorción muy significativamente (Davis et al., 2003). El segundo grupo más importante es el ácido sulfónico cuyo pKa está comprendido entre 1.0-2.5 (Sheng et al., 2004), por lo tanto, juegan un papel importante solo a pH bajos. Por otra parte, en los polisacáridos también están presentes los grupos hidroxilos, pero son menos abundantes y solo se encuentran cargados negativamente a  $\text{pH} > 10$ , lo cual hace que no sean de interés.

Las cadenas de alginato pueden dimerizar entre cadenas sencillas de ácido gulurónico y manurónico adoptando de esta manera una estructura ordenada. Estas cadenas forman una estructura en zigzag en la que se generan huecos en los que puede alojarse el adsorbato ( $\text{Zn}^{+2}$ ). Cuando se alcanza un pH determinado los grupos ácidos de las algas (ácido carboxílico, ácido sulfónico, hidroxilo...) se desprotonan y, de esta manera, se generan cargas negativas a lo largo de las cadenas de alginato, las cuales mediante interacciones electrostáticas atraen al metal cargado positivamente, simulando un proceso de complejación en el que el catión metálico se encuentra en el centro de la “caja de huevos” unido a un ligando multidentado (el alginato). Este modelo ha sido

explicado para el ion  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 7), pero puede ser extrapolado a otros cationes metálicos (Carro et al., 2015; Davis et al., 2003).

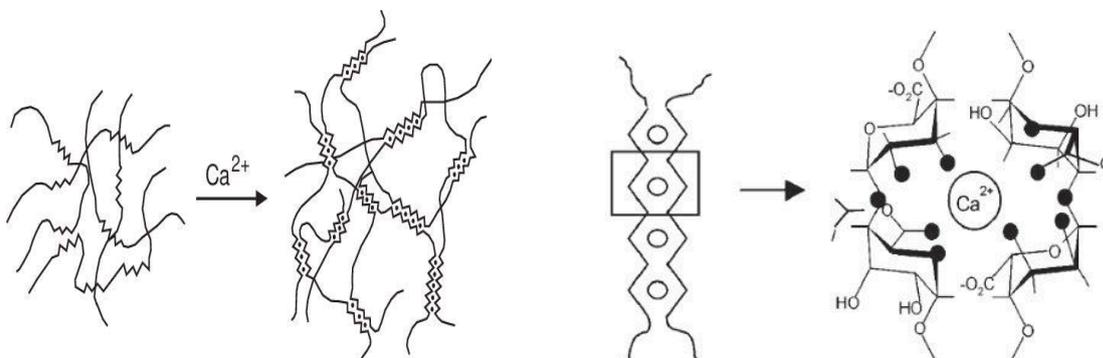


Figura 7. "Modelo de caja de huevos" para el ion  $\text{Ca}^{2+}$  (Davis et al., 2003; Méndez-Reyes, 2015).

## 2. VARIABLES DEL SISTEMA

### 2.1. Influencia del pH

El pH es un factor de vital importancia en los procesos de adsorción y va a depender de la composición química de la pared celular del alga, pues en función de los diferentes grupos ácidos que posea y del número de estos, va a verse modificada su dependencia con el pH. Cuando el pH de la disolución se encuentra por debajo del pKa de los grupos ácidos del alga (ácido sulfónico, ácido carboxílico, etc.), estos van a estar protonados y, por tanto, el metal no va a poder adsorberse al alga. A pH intermedios, los grupos ácidos comienzan a desprotonarse generando huecos en el modelo de "caja de huevos" y, consecuentemente, el  $\text{Zn}^{2+}$  va a tener libre acceso a estos sitios activos aumentando así la adsorción a medida que aumenta el pH. Es de esperar que llegado un momento la cantidad de  $\text{Zn}^{2+}$  adsorbido se estabilice debido a que todos los huecos se encontrarán ocupados. Por otra parte, en lo referente a la realización de un estudio de pH, también es necesario considerar la degradación de la estructura del alga cuando se trabaja con pH extremos (Carro et al., 2015).

Otro factor a tener en cuenta es el diagrama de especiación del metal de estudio, en este caso el  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 8).

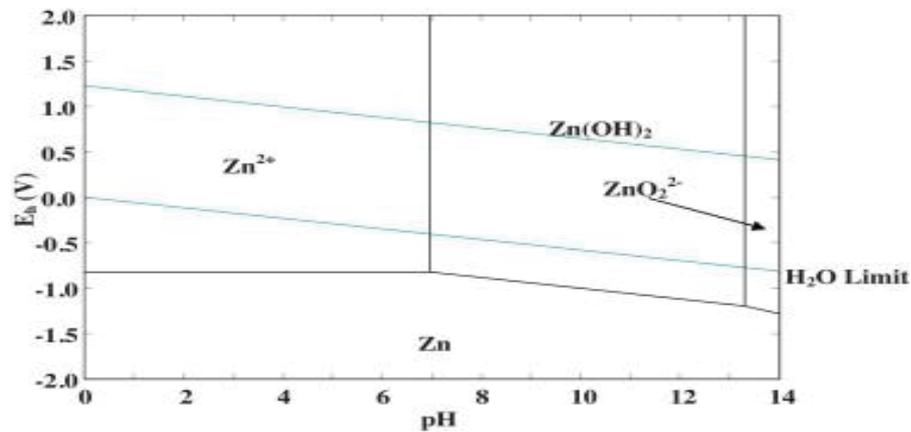


Figura 8. Diagrama de Pourbaix del  $Zn^{+2}$  (Al-Hinai et al., 2014).

Como se observa en la Figura 8, a pH mayores de 7 el  $Zn^{+2}$  comienza a precipitar como  $Zn(OH)_2$ , por lo que no es interesante realizar estudios de pH superiores a este valor, ya que se producirían equilibrios competitivos entre la adsorción y la precipitación del ion.

## 2.2. Influencia del tiempo

El tiempo de contacto del alga con el adsorbente es una variable fundamental en el contexto de poder conocer, a un pH dado, el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio, es decir, el momento en el que el alga ya no puede adsorber debido a que todos los sitios activos fueron ocupados por el adsorbato. En general, el tiempo de equilibrio para bioadsorbentes como las algas es relativamente corto, pudiendo ocurrir en menos de 1h (Lodeiro et al., 2005).

Otro motivo importante de realizar estudios cinéticos es conocer el porcentaje de eliminación del catión de estudio para, de esta manera, averiguar cuál es el adsorbente más eficaz.

Todo estudio de adsorción conlleva un estudio de la cinética del proceso, el cual se realiza con el fin de conocer cuál es la etapa limitante del proceso. En un proceso común de bioadsorción existen tres etapas: el transporte de las moléculas de adsorbato hacia la superficie externa de las algas, difusión del adsorbato entre los poros del adsorbente y, finalmente, adsorción hacia el interior del alga (Carro de Diego, 2012).

Para el estudio de la influencia del tiempo se estudiaron tres modelos cinéticos. Por un lado, los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden los cuales ajustan

de manera eficiente los datos experimentales cuando la etapa limitante de la velocidad es la interacción química entre catión y alga, mientras que el modelo de difusión intrapartícula ajusta bien los datos cuando la etapa importante es el transporte por difusión del adsorbato entre los poros del adsorbente.

- **Modelo de pseudo-primer orden**

Lagergren sugirió una ecuación tipo para la adsorción de solutos de una solución líquida, representando la ecuación de pseudo-primer orden (Aharoni & Sparks, 1991).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad ec (1)$$

Integrando esta ecuación en condiciones de  $t=0$  a  $t=t$  y de  $q=0$  a  $q=q$  se obtiene:

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 \cdot t \quad ec (2)$$

En donde  $q$  y  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en cualquier momento y en equilibrio, respectivamente, y  $k_1$  es la constante de velocidad de pseudo-primer orden de la adsorción.

En la mayoría de los casos, el modelo de pseudo-primer orden no funciona bien durante todo el intervalo de tiempo y generalmente solo es aplicable en los primeros 20-30 minutos del proceso de adsorción.

- **Modelo de pseudo-segundo orden**

Otro modelo para el análisis de la cinética de adsorción es el modelo de pseudo-segundo orden (Azizian, 2004) el cuál viene expresado de la siguiente manera:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \quad ec (3)$$

Integrando para condiciones desde  $t=0$  a  $t=t$  y desde  $q=0$  a  $q=q$ , se obtiene:

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad ec (4)$$

En donde  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden de adsorción. Si se organizan los términos se obtiene una expresión acondicionada a un modelo lineal:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e^2 \cdot k_2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad ec (5)$$

La gráfica de  $t/q$  vs  $t$  proporciona una línea recta con pendiente de  $1/q_e$  y una ordenada en el origen de  $1/(k_2 \cdot q_e^2)$ . De esta manera, la cantidad de soluto adsorbido por gramo de sorbente en equilibrio ( $q_e$ ) y la constante de adsorción de pseudo-segundo orden ( $k_2$ ) podría obtenerse a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, respectivamente.

#### ▪ Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión fue propuesto por Webber y Morris en 1963 (Campos et al., 2018), los cuales afirmaron que, en un proceso controlado por difusión, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto.

De esta manera, se representa la cantidad adsorbida ( $q_t$ ) frente a la raíz cuadrada del tiempo:

$$q_t = k_i \cdot \sqrt{t} + cte \quad ec (6)$$

Donde  $k_i$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ) es la constante de velocidad de difusión intraparticular.

### 2.3. Efecto de la concentración

Se realiza un estudio en condiciones de equilibrio del efecto que tiene el uso de distintas concentraciones iniciales de adsorbato sobre la adsorción. Esta experiencia se evalúa mediante isothermas de Langmuir, en las cuales se puede observar gráficamente la dependencia entre la cantidad adsorbida y la concentración de adsorbato.

En el equilibrio que se da entre adsorbato y adsorbente, se puede expresar de la siguiente forma:



Donde A es el adsorbente (alga), M es el adsorbato ( $Zn^{+2}$ ) y AM es la unión entre adsorbato y adsorbente.

Existen varias formas diferentes de deducir la ecuación de Langmuir: a partir de la ecuación de velocidad, a partir de la definición del potencial químico, termodinámica estadística... Al tratarse de un equilibrio es conveniente aplicar y definir el potencial químico para el componente de la disolución (M) y para el sólido (A):

$$\mu_M = \mu_M^o + RT \ln a_M = \mu_M^o + RT \ln[M] + RT \ln \gamma_M \quad ec (8)$$

$$\mu_{AM} = \mu_{AM}^o + RT \ln a_{AM} = \mu_{AM}^o + RT \ln[AM] + RT \ln \gamma_{AM} \quad ec (9)$$

Donde  $\mu_M^o$  y  $\mu_{AM}^o$  representan el potencial químico estándar de la especie M en la disolución y en el complejo adsorbente-adsorbato (AM), respectivamente.

Cuando el sistema alcanza el equilibrio, la energía libre Gibbs en el proceso de adsorción es igual a cero, por lo que la suma de potenciales químicos también lo será:

$$\mu_{AM} - \mu_A - \mu_M = 0 \quad ec (10)$$

Aplicando el potencial químico para cada componente:

$$\mu_{AM}^o - \mu_A^o - \mu_M^o + RT \ln \frac{[AM]}{[A][M]} \frac{\gamma_{AM}}{\gamma_A \gamma_M} = 0 \quad ec (11)$$

Y sabiendo que:

$$\mu_{AM}^o - \mu_A^o - \mu_M^o = -RT \ln K_{ads} \quad ec (12)$$

Se puede definir la constante de adsorción ( $K_{ads}$ ) en la disolución de la siguiente manera:

$$K_{ads} = \frac{[AM]}{[A][M]} \frac{\gamma_{AM}}{\gamma_A \gamma_M} \quad ec (13)$$

De la misma manera, se puede llegar a una expresión semejante si se aplica la Ley de Acción de masas al equilibrio químico representado en la ec (7) :

$$K_{ads} = \frac{[AM]}{[A][M]} = \exp \left( -\frac{\Delta G_{ads}^o}{RT} \right) \quad ec (14)$$

La concentración máxima de los huecos de adsorción viene definida por:

$$[A_t] = [A] + [AM] \quad ec (15)$$

Si se combinan la ec (14) y ec (15) se puede llegar a una expresión de este tipo:

$$[AM] = [A_t] \cdot \frac{[M] \cdot K_{ads}}{1 + K_{ads} \cdot [M]} \quad ec (16)$$

Y sabiendo que la cantidad adsorbida viene dada por:

$$q_e = \frac{([M]_i - [M]_{eq}) \cdot V}{m} \quad ec (17)$$

En donde  $[M]_i$  es la concentración inicial de adsorbato,  $[M]_{eq}$  es la concentración de adsorbato en el equilibrio,  $V$  es el volumen de la disolución y  $m$  es la masa del alga empleada. Si se tiene en cuenta la ec (16) y ec (17) se llega a la expresión de isoterma de Langmuir:

$$q_e = q_{max} \cdot \frac{[M] \cdot K_{ads}}{1 + K_{ads} \cdot [M]} \quad ec (18)$$

En donde,  $q_{max}$  es la cantidad máxima adsorbida de adsorbato ( $Zn^{+2}$ ), y  $K_{ads}$  es la constante de Langmuir para el equilibrio de adsorción. En algunas fuentes (Levine, 2014), la constante de Langmuir viene reflejada como un parámetro “b”, donde esta nomenclatura se refiere a la misma constante de adsorción ( $K_{ads}$ ). Si se representa  $q_e$  frente a  $C_e$  se obtiene una gráfica típica de adsorción. El análisis de la isoterma puede realizarse siguiendo un ajuste no lineal o lineal, pudiendo encontrarse diferencias entre ambos que serán estudiadas.

Un ejemplo de representación lineal es la “linealización de Lineweaver-Burk” (Ranaldi et al., 1999) en la cual se representa el inverso de  $q_e$  frente al inverso de  $C_e$ , mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot k} \cdot \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}} \quad ec (19)$$

Otra representación con buenos resultados es la “linealización de Hanes-Woolf” (Ranaldi et al., 1999) que representa  $C_{eq}/q_e$  frente a  $C_{eq}$ , mediante la siguiente expresión:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad ec (20)$$

Finalmente, se estudia la “linealización de Scatchard” (Ranaldi et al., 1999) donde se representa  $q_e/C_e$  frente a  $q_e$ , que se obtiene mediante reordenamiento de la ec (18) :

$$\frac{q_e}{C_e} = q_{max} \cdot b - q_e \cdot b \quad ec (21)$$

## 2.4. Efecto de la temperatura

En esta experiencia se realizan estudios a cerca de la posible influencia de la temperatura en los procesos de adsorción. Para ello se considera la constante  $K_{ads}$  como la constante del equilibrio de adsorción y se evalúa su dependencia con la temperatura bajo una ecuación tipo Van't Hoff. Para ello se parte de la ecuación del trabajo químico referido a la constante de adsorción:

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K_{ads} \quad ec (22)$$

Por otra parte, la energía libre Gibbs también se puede definir como:

$$\Delta_r G^o = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i^o \quad ec (23)$$

Igualando la ec (22) y ec (23) se obtiene:

$$\ln K_{ads} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^o}{T} \quad ec (24)$$

Evaluando la dependencia con la temperatura:

$$\left( \frac{d \ln K_{ads}}{dT} \right)_p = -\frac{1}{R} \cdot \frac{d \left( \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^o}{T} \right)_p}{dT} \quad ec (25)$$

Y teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Helmmholtz reflejada en la ec (26):

$$\left( \frac{d \left( \frac{\Delta G^o}{T} \right)}{dT} \right)_p = -\frac{\Delta H^o}{T^2} \quad ec (26)$$

Se obtiene que:

$$\left(\frac{d \ln K_{ads}}{dT}\right)_p = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta H^o}{T^2} \quad ec (27)$$

E integrando, se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H^o}{R} \cdot \frac{1}{T} + cte \quad ec (28)$$

De esta manera, si se representa el  $\ln K_{ads}$  frente al inverso de la temperatura, se obtiene una línea recta a partir de la cual se puede obtener información acerca del valor de entalpía de adsorción ( $\Delta H^o$ ).

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Determinación del $Zn^{+2}$ : optimización del método colorimétrico**

Para llevar a cabo la determinación del  $Zn^{+2}$  en los diferentes procesos que se van a realizar es necesario optimizar el método colorimétrico. Para ello se tomó como referencia un estudio de determinación de metales (Sabel et al., 2010) en el que se usaba 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformazilbenceno (Zincón) como agente complejante, ya que se conoce desde hace mucho tiempo como un excelente reactivo colorimétrico para la detección de iones  $Zn^{+2}$  (Figura 9). De esta forma, se realizó una disolución de Zincón 1,6 mM a partir de 43,5 mg de Zincón disueltos en 1 mL de NaOH 1 M y luego se llevó a un volumen de 50 mL con agua destilada. La disolución presenta un color naranja oscuro. Para poder llevar a cabo la complejación con eficacia es necesario un medio tamponado a pH=9,0 el cual se consigue con una disolución reguladora de ácido bórico y NaOH al 0,511 M y 0,228 M, respectivamente.

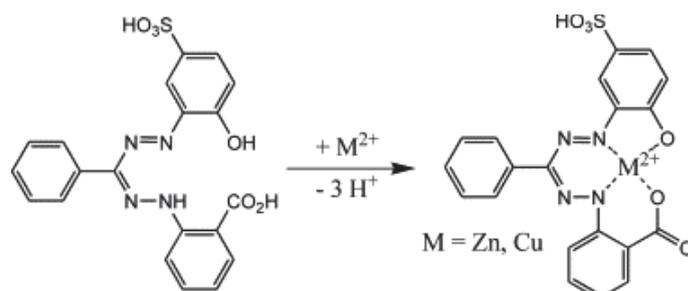


Figura 9. Complejación del  $Zn^{+2}$  y el Zincón en medio tamponado a  $pH=9,0$  (Sabel et al., 2010).

En un primer momento, se realizó un espectro de absorción en todo el rango del visible con motivo de conocer el máximo de longitud de onda a partir del cual se realizarían todas las medidas.

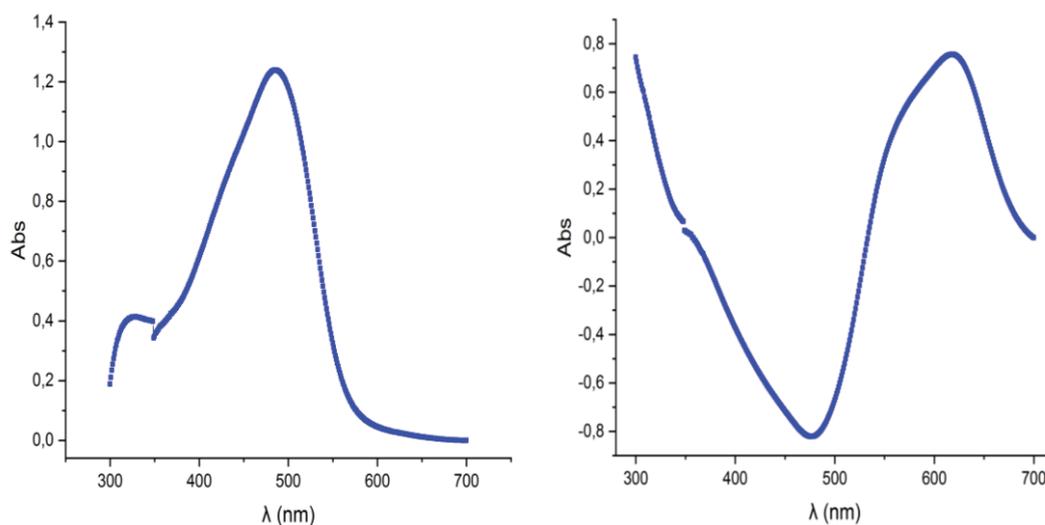
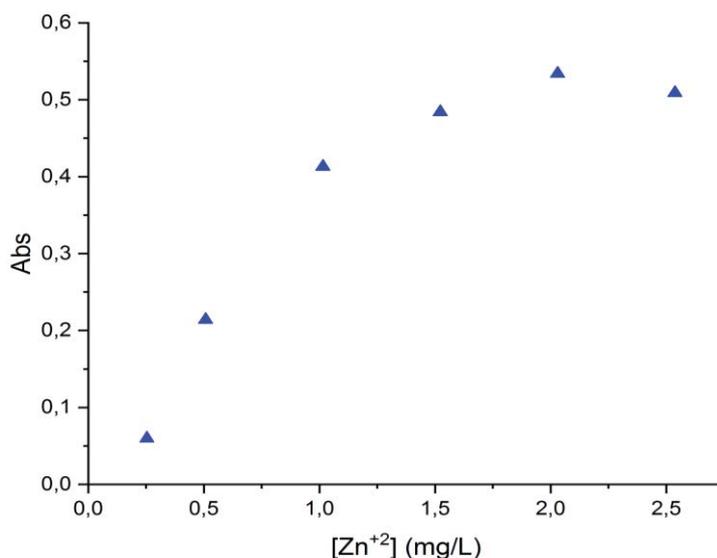


Figura 10. A la izquierda espectro de absorción del Zincón. A la derecha espectro de absorción del complejo  $Zn^{+2}$ -Zincón.

En la Figura 10 se muestra el espectro de absorción del Zincón en ausencia de  $Zn^{+2}$  que presenta un máximo de absorción en torno a 490 nm dotando a la disolución de una tonalidad naranja. En la derecha, se muestra el espectro del complejo  $Zn^{+2}$ -Zincón en el que se aprecia que el máximo se desplaza hacia la derecha, en torno a 620 nm, dotando a la disolución de un color azul propio de esta región del visible. De esta manera, todas las medidas de determinación del  $Zn^{+2}$  se hacen a dicha longitud de onda. Las medidas se hacen en el máximo de absorción con motivo de minimizar errores.

En un primer momento, se siguieron las indicaciones del artículo de referencia (Sabel et al., 2010), de manera que para llevar a cabo la determinación del  $Zn^{+2}$  se usó 1 mL de tampón, 0,2 mL de Zincón y volúmenes variables de una disolución de  $Zn^{+2}$  llevándose a un volumen de 10 mL con agua destilada en un matraz aforado. Tras realizar el calibrado numerosas veces, no se consiguió obtener un rango lineal adecuado para una buena determinación del catión metálico de estudio (Figura 11).



*Figura 11. Calibrado con 0,2 mL de Zincón, 1 mL de tampón y volúmenes variables de  $Zn^{+2}$ .*

Al realizar el calibrado con las cantidades propuestas en el artículo de Sabel, se obtienen rectas de calibrado similares a las de la Figura 11, por lo que solo se consigue un rango lineal hasta concentraciones de 1,5 mg/L, lo cual supone un rango muy acotado para los estudios de adsorción que se llevan a cabo. Finalmente, se decidió modificar la cantidad del agente complejante doblando su cantidad (de 0,2 mL a 0,4 mL) con el propósito de obtener una línea recta en un rango mayor. (Figura 12)

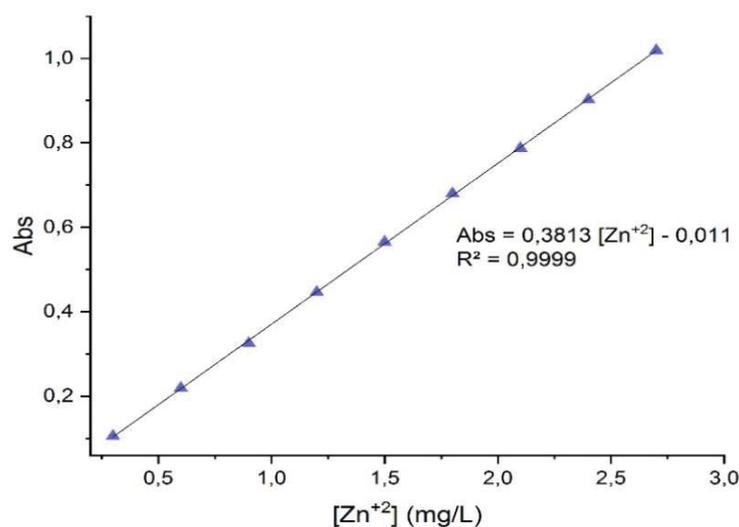


Figura 12. Calibrado con 0,4 mL de Zincón, 1 mL de tampón y volúmenes variables de Zn<sup>2+</sup>.

De esta manera, se obtuvo una buena representación lineal dando a conocer que inicialmente la cantidad de Zincón no era suficiente como para que complejara todo el Zn<sup>2+</sup> del medio. El rango lineal de este calibrado se encuentra entre concentraciones de 0,25 mg/L y 2,7 mg/L.

### 3.2. Estudios cinéticos

Para llevar a cabo los estudios cinéticos, se prepararon 100 mL de una disolución de 125 mg/L Zn<sup>2+</sup> y se pusieron en contacto con una cantidad de alga correspondiente a 0,25 g. El sistema se mantuvo en agitación constante y el pH de trabajo fue de 5,5. Se tomaron medidas cada pocos minutos, especialmente al principio, cuando la concentración de Zn<sup>2+</sup> del medio varía más. Los volúmenes sacados en cada extracción fueron los indicados para que, cuando se realizase la medida espectrofotométrica, quedara dentro del rango lineal del calibrado.

### 3.3. Influencia del pH

Para realizar el estudio del pH en el proceso de adsorción, se utilizaron matraces Erlenmeyer de 250 mL y se pusieron en contacto 0,1 g del alga de estudio junto con 50 mL de una disolución de 125 mg/L Zn<sup>2+</sup>. Las medidas realizadas para cada alga se realizaron a valores de pH entre 1 y 7. Para ajustar cada punto se utilizaron disoluciones de HCl de 1 M, 0,1 M y 0,01 M junto con disoluciones de NaOH al 0,1 M y 0,01 M para

provocar cambios en la disolución y obtener el pH indicado. Una vez se obtuvo el valor de pH para cada matraz, este se situó en un agitador orbital con el objetivo de alcanzar el equilibrio a dicho pH. Cada 10-15 min se realizó otra vez la medida de pH, puesto que no se mantenía constante durante toda la experiencia. Cabe destacar que el control de pH se realizó con un electrodo de vidrio combinado con referencia de Ag | AgCl | (KCl=3 M).

Se dejó alcanzar el equilibrio teniendo en cuenta la cinética del alga de estudio y se extrajeron volúmenes adecuados de la disolución para que se obtenga una absorbancia entre 0 y 1 y, de esta manera, determinar la adsorción para cada valor de pH.

### **3.4. Efecto de la concentración y la temperatura**

En lo referente a los estudios de la influencia de la concentración, se pusieron en contacto 0,1 g del alga junto con 50 mL de disoluciones de diferentes concentraciones de  $Zn^{+2}$  (250 mg/L, 150 mg/L, 100 mg/L, 75 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L y 10 mg/L). Estas mezclas se realizaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL y, para mantener la temperatura constante, se introdujeron en una incubadora provista de agitador orbital. Teniendo en cuenta la cinética del proceso de adsorción para cada alga, se dejó alcanzar el equilibrio a tres temperaturas distintas: 25 °C, 35 °C y 50 °C.

Una vez alcanzado el equilibrio, se retiró cada matraz de la incubadora y se realizó las medidas espectrofotométricas aplicando el método colorimétrico.

## **4. RESULTADOS**

### **4.1. Estudios cinéticos**

Mediante el estudio de la cinética se busca hallar el tiempo de equilibrio para las tres especies de algas, así como una aproximación del valor de la  $q_{max}$  a la concentración de 125 mg/L de  $Zn^{+2}$ . Los resultados obtenidos para los diferentes biomateriales vienen reflejados en la Figura 13 en la cual se representa la concentración de  $Zn^{+2}$  frente al tiempo.

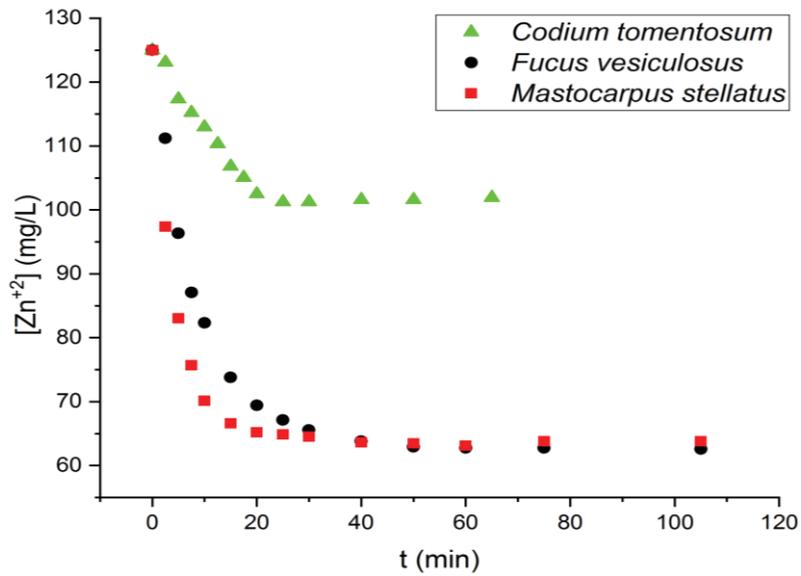


Figura 13. Gráfica de estudio cinético para las 3 algas a concentración inicial de 125 mg/L Zn<sup>2+</sup>, pH=5,5 y T ambiente.

A la vista de la Figura 13, se observa que todas las algas presentan un proceso de adsorción relativamente rápido. Las algas *Codium tomentosum* y *Mastocarpus stellatus* alcanzan el equilibrio en torno a 25 min, mientras que el alga parda *Fucus vesiculosus* lo alcanza en 40 min. Se aprecia que el tiempo de contacto afectó de manera significativa a la adsorción del catión metálico. La adsorción aumentó de manera significativa en los primeros minutos y luego disminuyó gradualmente hasta que se alcanzó el equilibrio. La rápida capacidad de adsorción de los biomateriales es debida a que el equilibrio de adsorción ocurre, principalmente, en la superficie del alga en la primera etapa, debido al gran número de huecos activos que residen en la pared celular. Por otra parte, a tiempos de contacto mayores la eliminación del Zn<sup>2+</sup> es más lenta y podría corresponder a la penetración de partículas en el interior (Herrero et al., 2008).

Para la misma concentración inicial (125 mg/L Zn<sup>2+</sup>) tanto el alga parda como el alga roja consiguen porcentajes de eliminación del catión metálico cercanos al 50%, mientras que el alga verde solo consigue eliminar el 20%.

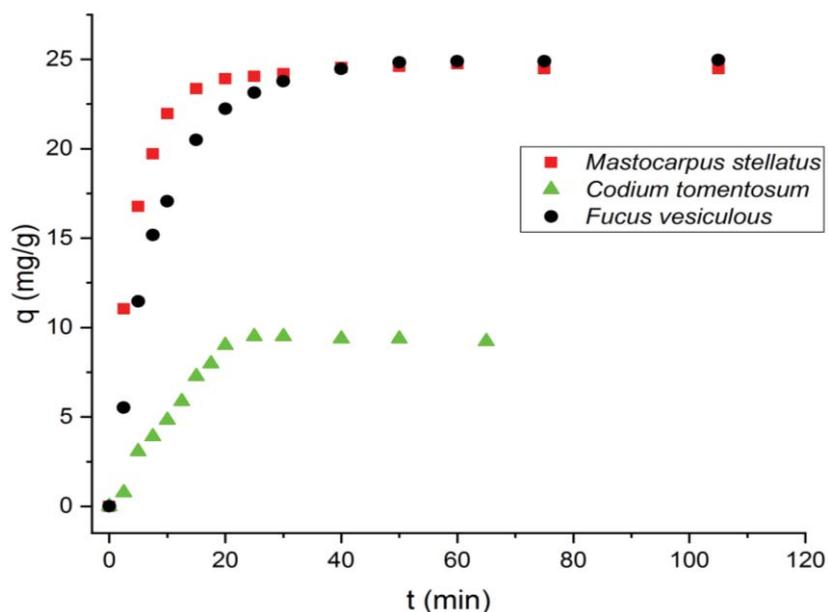


Figura 14. Gráfico en el que se representa la cantidad absorbida de  $Zn^{+2}$  frente al tiempo a concentración inicial de  $125\text{ mg/L } Zn^{+2}$ ,  $pH=5,5$  y  $T$  ambiente.

En la Figura 14 se observa que la cantidad adsorbida para el *Mastocarpus stellatus* y el *Fucus vesiculosus* es de aproximadamente  $25\text{ mg/g}$  para una disolución de  $125\text{ mg/L } Zn^{+2}$ , siendo bastante superior que para el alga verde, *Codium tomentosum*, (aproximadamente  $9\text{ mg/g}$ ), esto mantiene una relación directa con la química de la pared celular, pues la matriz de polisacáridos de esta última es más escasa en grupos ácidos (ácidos carboxílicos), por lo que tiene menos sitios activos a los que puede adherirse el adsorbato.

Por otra parte, también se realizaron ajustes lineales siguiendo el modelo de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intraparticular. Para obtener las gráficas de estos se utilizó las deducciones indicadas en el apartado Estudios cinéticos.

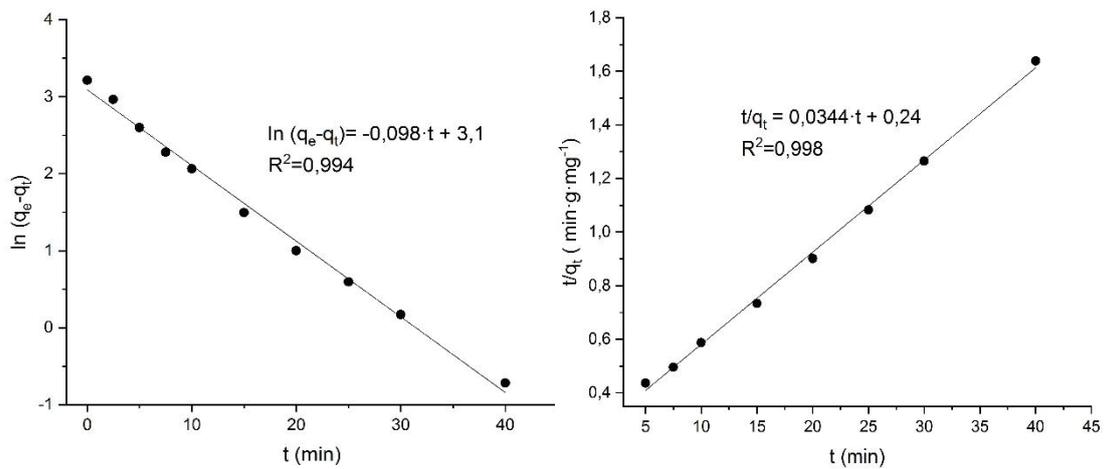


Figura 15. Modelo de pseudo-primer orden (izquierda) y pseudo-segundo orden (derecha). *Fucus vesiculosus*. A concentración inicial de 125 mg/L  $Zn^{+2}$ , pH=5,5 y T ambiente.

Para el alga *Fucus vesiculosus* se obtuvo una dependencia lineal tanto en el modelo de pseudo-primer orden como en el de pseudo-segundo orden, lo que sugiere que la etapa limitante del control de velocidad viene determinada por la interacción química entre el catión metálico y el alga.

Tabla 1. Datos de modelos cinéticos. *Fucus vesiculosus*.

Dato Exp	Modelo de pseudo-primer orden			Modelo de pseudo-segundo orden		
$q_e$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
24,9	$22,0 \pm 1,2$	$0,098 \pm 0,003$	0,994	$29,1 \pm 0,6$	$0,0050 \pm 0,0005$	0,998

Mediante el análisis de las rectas de los modelos se pueden obtener los valores de las constantes y el valor de  $q_e$  (Tabla 1). Se observa que el valor de  $q_e$  obtenido de manera experimental no dista mucho del valor obtenido para cada modelo. En definitiva, los datos experimentales se ajustan bien a los dos modelos, puesto que el valor de  $R^2$  es muy cercano a 1.

Por otra parte, si se realiza un ajuste mediante un modelo de difusión se obtiene lo siguiente:

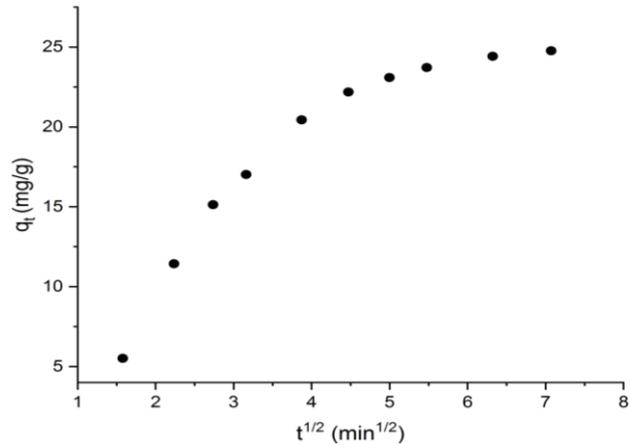


Figura 16. Modelo de difusión intraparticular. *Fucus vesiculosus*. A concentración inicial de 125 mg/L  $Zn^{+2}$ , pH=5,5 y T ambiente.

Tal y como se observa en la Figura 16, el modelo de difusión intraparticular no ajusta los datos experimentales a una línea recta, por lo que la etapa limitante de la velocidad no está gobernada por la difusión del adsorbato al penetrar en el adsorbente.

En lo referente al alga *Mastocarpus stellatus* se obtuvieron las siguientes representaciones lineales:

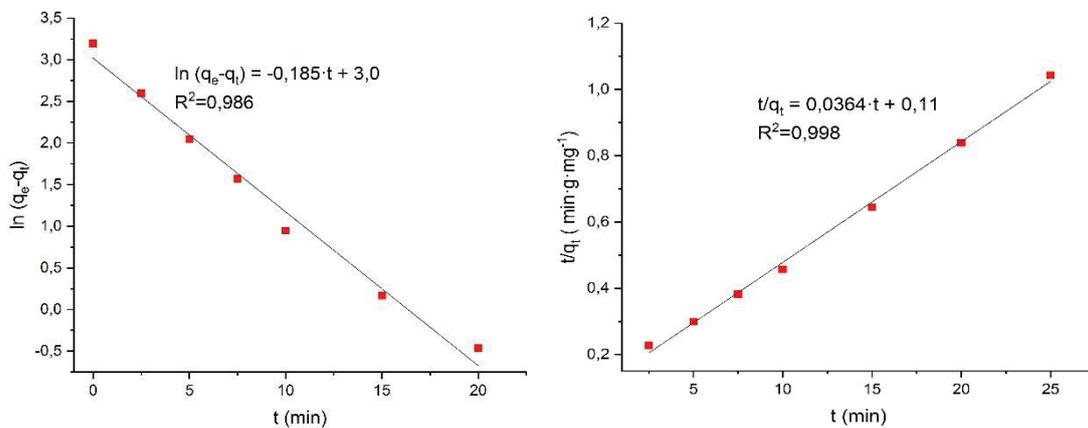


Figura 17. Modelo de pseudo-primer orden (izquierda) y pseudo-segundo orden (derecha). *Mastocarpus stellatus*. A concentración inicial de 125 mg/L  $Zn^{+2}$ , pH=5,5 y T ambiente.

Si se observa la Figura 17, se puede apreciar que tanto el modelo de pseudo-primer orden como el de pseudo-segundo orden representan de manera eficiente los datos, ya que ambos se ajustan a una línea recta. De esta manera, la etapa limitante de la velocidad es, al igual que para el *Fucus vesiculosus*, la interacción química entre el  $Zn^{+2}$  y el alga.

Tabla 2. Datos de modelos cinéticos. *Mastocarpus stellatus*.

Dato Exp	Modelo de pseudo-primero orden			Modelo de pseudo-segundo orden		
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<b>24,7</b>	$21 \pm 2$	$0,185 \pm 0,010$	0,986	$27,4 \pm 0,7$	$0,012 \pm 0,002$	0,998

De manera análoga a lo que ocurría para el alga parda, a la vista de los datos reflejados en la Tabla 2, se observa que los valores de  $q_e$  obtenidos a partir de los dos modelos no distan mucho del valor obtenido experimentalmente y el valor de  $R^2$  para los dos ajustes es cercano a la unidad.

Si se representa un modelo de difusión, se obtiene la siguiente gráfica

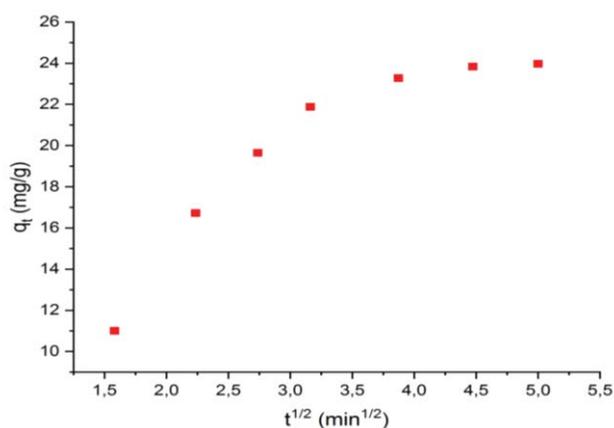


Figura 18. Modelo de difusión intrapartícula. *Mastocarpus stellatus*. A concentración inicial de  $125 \text{ mg/L Zn}^{+2}$ ,  $\text{pH}=5,5$  y  $T$  ambiente.

Tal y como se aprecia en la Figura 18, para el alga roja tampoco hay un control de la velocidad regido por la difusión del adsorbato entre los poros del adsorbente.

Finalmente, se realizó el ajuste lineal de los modelos cinéticos para el alga verde.

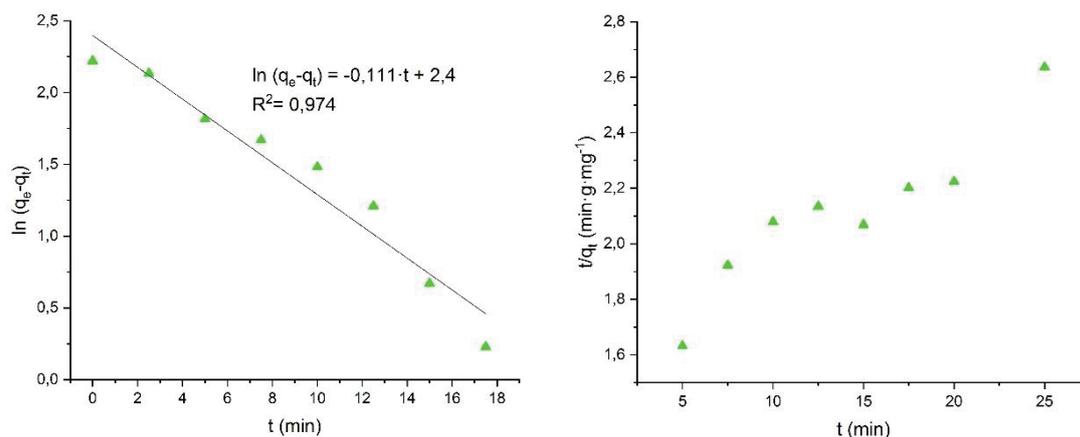


Figura 19. Modelo de pseudo-primero orden (izquierda) y pseudo-segundo orden (derecha). *Codium tomentosum*. A concentración inicial de 125 mg/L Zn<sup>+2</sup>, pH=5,5 y T ambiente.

En el caso del alga clorófitas, se puede apreciar que los datos no se ajustan de manera adecuada al modelo de pseudo-segundo orden, pues no se aprecia una línea recta. En el caso del modelo de pseudo-primero orden se obtuvo una recta, pero no presenta una dependencia lineal tan acusada como para el resto de algas. Por consiguiente, la etapa limitante de la velocidad no reside en la interacción química adsorbato-adsorbente.

Debido a que los datos no se ajustan perfectamente a modelos de interacción química, se representa a continuación el modelo de difusión intraparticular.

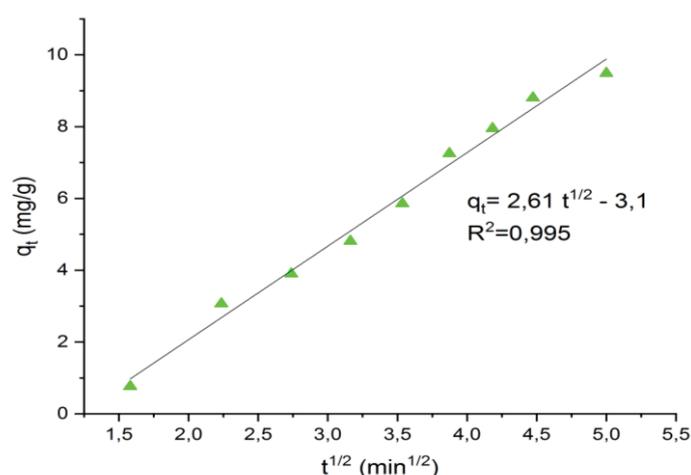


Figura 20. Modelo de difusión intraparticular. *Codium tomentosum*. A concentración inicial de 125 mg/L Zn<sup>+2</sup>, pH=5,5 y T ambiente.

A la vista de la Figura 20, se puede observar que los datos se ajustan mejor a un modelo de difusión, por lo que se puede suponer que para el alga verde de estudio la etapa limitante de la velocidad es la difusión del catión  $Zn^{+2}$  entre los poros del adsorbente.

Tabla 3. Datos de modelos cinéticos. *Codium tomentosum*.

Dato exp	Modelo de pseudo-primer orden			Modelo de difusión intraparticular	
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$k_i$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ )	$R^2$
<b>9,3</b>	11,0 ± 1,2	0,110 ± 0,011	0,974	2,61 ± 0,10	0,995

El valor de  $q_e$  obtenido a partir del modelo de pseudo-primer orden se aproxima al valor obtenido experimentalmente, mientras que para el modelo de pseudo-segundo orden no se halló el valor de las constantes, porque los datos no se ajustan a una recta.

La pared celular de las algas verdes presenta un menor número de grupos carboxilos, por lo que cuando se alcanza un pH adecuado (superior al  $pK_a$  del ácido) las cargas negativas que se generan en los mismos no son tan numerosas como en el caso del alga roja y parda, de manera que la interacción química debida a la atracción electrostática entre el catión metálico y el alga es más débil. En consecuencia, la etapa limitante de la velocidad no está controlada por una interacción química entre el  $Zn^{+2}$  y el alga verde, si no que está más asociada al transporte del adsorbato entre los poros del alga.

#### 4.2. Influencia del pH

En lo referente a los estudios de pH, se busca un rango adecuado que permita una adsorción máxima del adsorbato. Esto va a depender de los sitios activos que posean cada alga lo cual viene condicionado por la química de la pared celular.

▪ *Fucus vesiculosus*

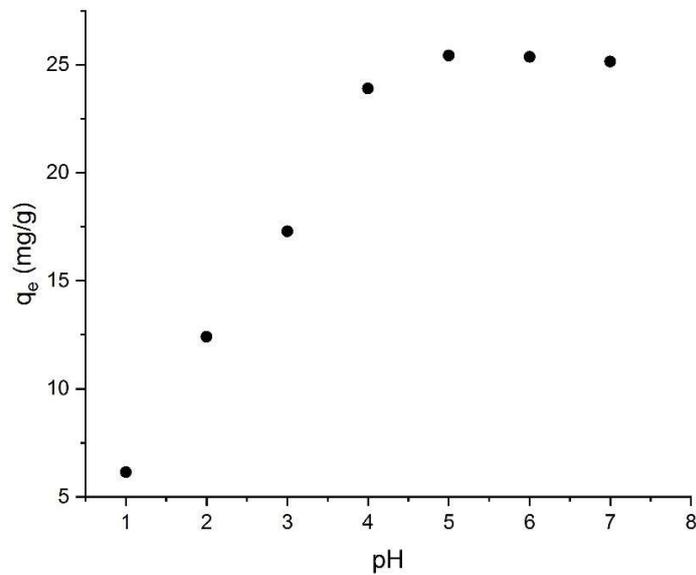


Figura 21. Representación de la cantidad adsorbida de  $Zn^{+2}$  frente al pH (*Fucus vesiculosus*), a concentración inicial de 125 mg/L  $Zn^{+2}$  y T ambiente.

El estudio de pH para el alga *Fucus vesiculosus* (Figura 21) muestra que el pH óptimo para realizar el proceso de adsorción se encuentra entre 5 y 7, por lo que la máxima capacidad de adsorción se alcanza a pH natural, es decir, cercano a 7.

Se observa que a pH muy bajos (por debajo de 2) la adsorción es baja, pero no nula. Esto se debe a que las algas pardas presentan fucoïdanos con grupos ácido sulfónico presentes en su estructura, los cuales comienzan a desprotonarse a pH entre 1.0-2.5 (Sheng et al., 2004). De esta manera, la adsorción a pH bajos es debida principalmente a la desprotonación de estos grupos, dejando vacantes disponibles para el  $Zn^{+2}$ . Los fucoïdanos aparecen en menor porcentaje que el alginato, siendo este el componente mayoritario de las algas pardas. Así, a pH=1 la cantidad adsorbida apenas supera los 6 mg/L  $Zn^{+2}$ , resultando en una cantidad exigua.

A medida que aumenta el pH, los ácidos carboxílicos presentes en el alginato comienzan a desprotonarse, lo cual ocurre por encima de su pKa que se encuentra entre 3,0-3,5 (Rey-Castro et al., 2003) y, consecuentemente, la adsorción aumenta. El alginato, es el componente mayoritario de estas algas, por lo que es el principal responsable de la adsorción a pH intermedios.

Finalmente, se observa que a partir de pH=5 la cantidad adsorbida ( $q_e$ ) se estabiliza, lo cual es debido a que todos los sitios accesibles para el catión ya han sido ocupados y, por tanto, se han saturado los sitios activos de adsorción del *Fucus vesiculosus*.

▪ *Mastocarpus stellatus*

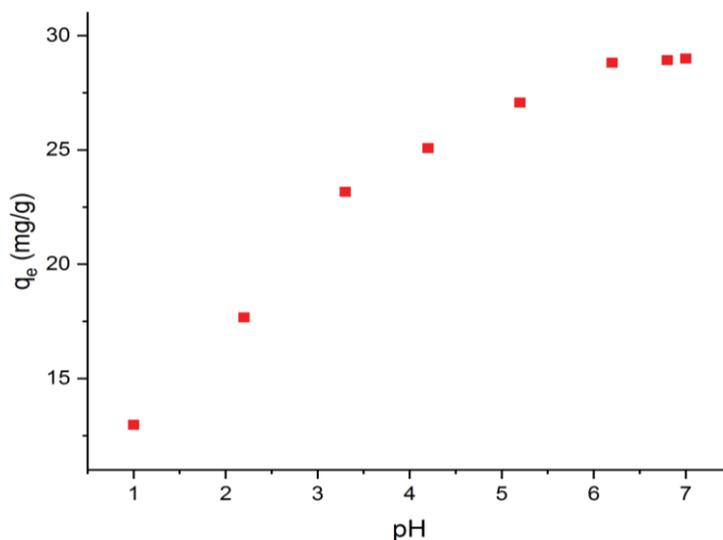


Figura 22. Representación de la cantidad adsorbida de  $Zn^{+2}$  frente al pH (*Mastocarpus stellatus*), a concentración inicial de 125 mg/L  $Zn^{+2}$  y T ambiente.

En lo referente a la influencia de pH para el alga roja (Figura 22), se observa que la disposición de los puntos es semejante a la del alga parda, aumentando de esta manera la cantidad adsorbida hasta llegar a un valor de pH a partir del cual se estabiliza (entre 6 y 7). De forma análoga que para el *Fucus vesiculosus*, la máxima capacidad de adsorción se alcanza cerca del pH natural (pH=7).

Cabe destacar que el valor de  $q_e$  (13 mg/g  $Zn^{+2}$ ) a pH=1 es superior al del alga parda a ese valor de pH (Figura 21). Esto es debido, principalmente, a la composición química de la pared celular del alga roja, ya que esta presenta una gran cantidad de ácidos sulfónicos presentes en sus carragenanos y galactanos sulfatados (Herrero et al., 2008). Estos polisacáridos abundan mucho en la matriz amorfa y como presentan un pKa de entre 1,0-2,5, la cantidad adsorbida a pH muy bajos es superior a la del alga parda, pues la cantidad de sitios activos debidos a la desprotonación de estos grupos es superior para el *Mastocarpus stellatus*.

Por último, de igual manera que para el alga parda, se aprecia que la estabilización de la cantidad adsorbida a partir de pH=6 es debida a la saturación de todos los sitios

accesibles al adsorbato. La  $q_{\max}$  (29 mg/g) obtenida de este estudio de pH no dista mucho del valor de la  $q_{\max}$  para el alga parda (25 mg/g).

▪ ***Codium tomentosum***

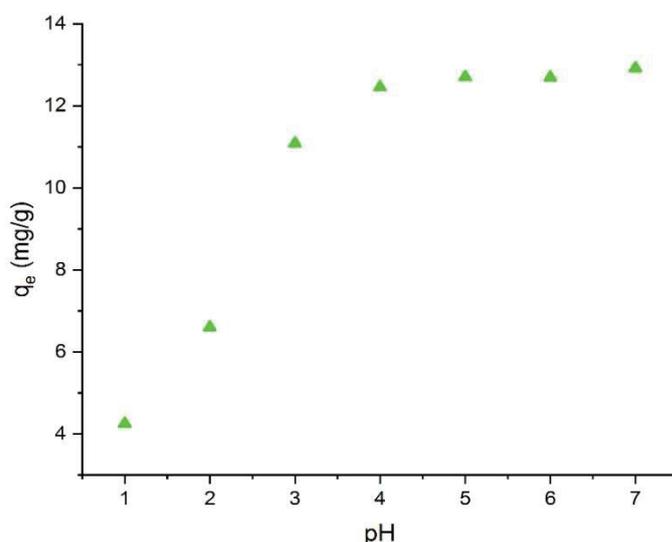


Figura 23. Representación de la cantidad adsorbida de  $Zn^{+2}$  frente al pH (*Codium tomentosum*), a concentración inicial de 125 mg/L  $Zn^{+2}$  y T ambiente.

Por último, el estudio de pH realizado para el alga verde (Figura 23) presenta diferencias significativas respecto al de las otras dos. En este se observó que, para el *Codium tomentosum*, a diferencia del alga roja y parda, la cantidad adsorbida presenta valores mucho menores a cualquier valor de pH, lo cual se debe en gran medida a la presencia de un menor número de grupos ácidos de los polisacáridos presentes en su pared celular.

La disposición de puntos en la gráfica es semejante al de las otras dos, pues a medida que se van desprotonando los grupos ácidos, se generan huecos disponibles para el  $Zn^{+2}$ . Finalmente, el pH se ve estabilizado entre pH=4-7, lo cual brinda un rango de pH más amplio que el de las otras dos algas de estudio.

### 4.3. Efecto de la concentración y la temperatura

#### 4.3.1. Comparación de métodos lineales y no lineales

En el estudio de la isoterma de Langmuir se presentan diferentes formas de analizar los datos, de tal manera que puede realizarse un ajuste no lineal o un ajuste lineal

(Lineweaver-Burk, Hanes-Woolf o Scatchard). Con motivo de evaluar cuál es el mejor método de ajuste para los datos de procesos de adsorción es conveniente definir el parámetro SCR (suma del cuadrado de los residuos).

Si disponemos de una ecuación de este tipo

$$y = a + bx + cx^2 \quad \text{ec (29)}$$

La ecuación es una descripción matemática de cómo “y” responde a “x”, pero es probable que la relación no coincida exactamente con cómo funciona realmente la función. En regresión, al ajustar los datos a un modelo, los valores de los coeficientes (a, b, c) se ajustarán para crear el mejor modelo. Convencionalmente, el mejor modelo es aquel que minimiza la suma de distancias al cuadrado desde el dato experimental a la curva del modelo, donde la distancia es la variable dependiente (Rhinehart, 2016). Esto se representa matemáticamente de la siguiente manera.

$$SCR = \sum_{i=1}^N (q_i - \tilde{q}_i)^2 \quad \text{ec (30)}$$

Donde  $q_i$  es el valor experimental y  $\tilde{q}_i$  es el valor obtenido de forma teórica a partir de los datos de  $q_{\max}$  y  $K_{\text{ads}}$  obtenidos para cada modelo. De esta manera, si se comparan los valores de SCR de los diferentes ajustes se pueden sacar conclusiones sobre cuál es mejor, pues aquel modelo que tenga un valor más pequeño de SCR ajustará mejor los datos experimentales.

Tabla 4. Suma del cuadrado de los residuos para cada alga y modelo de ajuste, a  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

SCR				
Alga	Ajuste no lineal	Lineweaver-Burk	Hanes-Woolf	Scatchard
<i>Fucus vesiculosus</i>	19,46	95,13	25,27	57,62
<i>Mastocarpus stellatus</i>	2,843	5,808	4,095	4,278
<i>Codium tomentosum</i>	0,9386	2,741	0,9676	1,460

A la vista de la Tabla 4, se puede observar que en lo referente a los ajustes lineales (Lineweaver-Burk, Hanes-Woolf y Scatchard) el que mejor ajusta los datos es la linealización de Hanes-Woolf, puesto que, para las tres algas, el valor de SCR siempre es menor en esta. Por otro lado, si se compara cualquiera de los tres ajustes lineales con el ajuste no lineal se observa que la suma del cuadrado de los residuos siempre es menor en el no lineal, por lo que los parámetros de ajuste es conveniente obtenerlos a partir de este último. Para realizar los ajustes no lineales se emplea el programa *Origin* y, de esta manera, a continuación, se reflejan los diferentes ajustes no lineales para cada alga a tres temperaturas distintas ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

#### 4.3.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción realizadas para cada alga se obtuvieron en condiciones de temperatura constante y las medidas se realizaron en el estado de equilibrio de adsorción.

- *Fucus vesiculosus*

Para el alga parda se obtuvieron las isotermas de adsorción y se ajustaron al modelo de Langmuir mediante un ajuste no lineal.

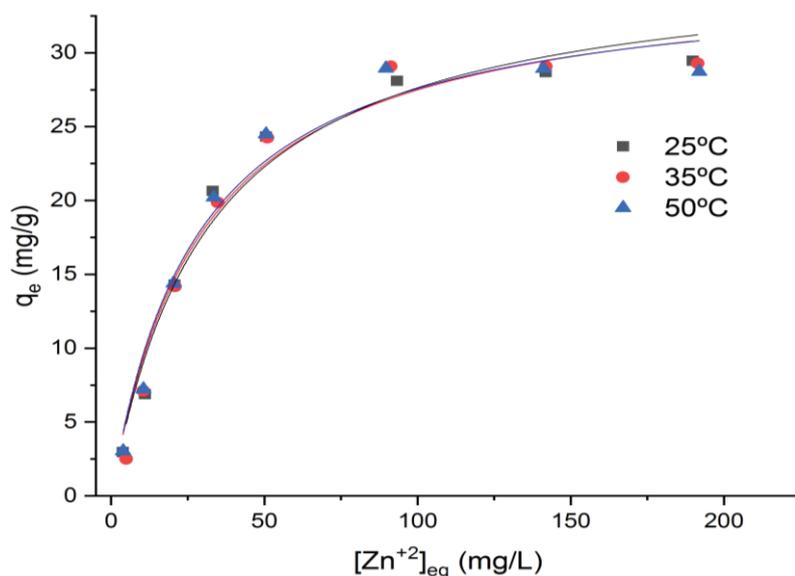


Figura 24. Isoterma de adsorción del alga *Fucus vesiculosus* a tres temperaturas y  $pH=5,5$ : 25 °C (rojo), 35 °C (negro) y 50 °C (azul).

En la Figura 24 aparecen reflejadas las tres isoterma de Langmuir para las tres temperaturas de trabajo. Se puede observar que para el alga parda no existe una influencia de la temperatura clara en el proceso de adsorción. Unos puntos se superponen sobre otros, el ajuste no lineal es semejante y las pequeñas diferencias que se observan son las correspondientes al error experimental.

Tabla 5. Datos de isoterma de adsorción del *Fucus vesiculosus*.

Ajuste no lineal			
T (°C)	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>ads</sub>	R <sup>2</sup>
25	36 ± 2	0,034 ± 0,006	0,974
35	34 ± 2	0,034 ± 0,007	0,965
50	33 ± 2	0,038 ± 0,008	0,964

El valor de q<sub>max</sub> para los tres ajustes se sitúa entre 33 mg/g y 36 mg/g y no se observa un crecimiento o disminución de esta con respecto a la temperatura (Tabla 5). En lo referente al valor de la constante de Langmuir (K<sub>ads</sub>), esta se sitúa entre valores de 0,034 y 0,038 sin observarse ninguna tendencia con la temperatura. Este hecho sitúa al alga parda como un bioadsorbente polivalente en el rango de temperatura de estudio, pues no pierde su capacidad de adsorción.

▪ *Mastocarpus stellatus*

En lo referente al alga roja, *Mastocarpus stellatus*, se realizó el estudio de adsorción a las mismas temperaturas que para el alga parda, obteniéndose los siguientes resultados (Figura 25).

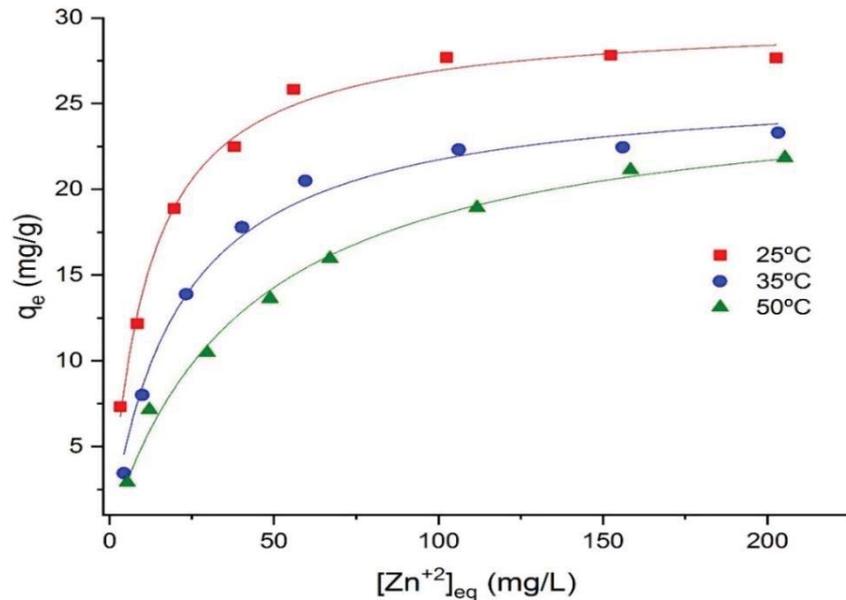


Figura 25. Isoterma de adsorción del alga *Mastocarpus stellatus* a tres temperaturas y pH=5,5: 25° C (rojo), 35 °C (azul) y 50 °C (verde).

Tal y como se aprecia en la representación conjunta de isotermas, Figura 25, existe una clara dependencia de la temperatura en el proceso de adsorción, pues a medida que aumenta la temperatura se observa una disminución progresiva de la cantidad adsorbida ( $q_e$ ) y de la pendiente del tramo inicial lo que indica una menor afinidad del adsorbente por el adsorbato.

Tabla 6. Datos de isoterma de adsorción del *Mastocarpus stellatus*.

Ajuste no lineal			
T (°C)	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>ads</sub>	R <sup>2</sup>
25	30,0 ± 0,5	0,087 ± 0,007	0,993
35	26,3 ± 0,7	0,048 ± 0,005	0,990
50	26,2 ± 0,8	0,024 ± 0,002	0,993

Se puede observar que la capacidad de adsorción en equilibrio disminuyó, pues el valor de la  $q_{\max}$  decae desde 30,0 mg/g para 25 °C hasta valores de 26,2 mg/g para 50 °C. En lo referente a la constante de Langmuir, sus valores también disminuyen con el aumento de la temperatura. Estos resultados parecen indicar que la alta temperatura afecta negativamente a la eliminación del  $Zn^{+2}$ . El motivo por el cual ocurre esto está relacionado con la pared celular del alga de estudio, pues ésta podría sufrir daños en su estructura llegando incluso a degradarse. Este inconveniente provocaría que el número de sitios activos de adsorción disminuya y que, por consiguiente, el catión metálico disponga de un menor número de sitios a partir de los cuales podría ser eliminado del medio. (Herrero et al., 2008). Esto acarrea un gran inconveniente a la hora de usar dicha alga como bioadsorbente, pues solo será eficaz a temperaturas bajas.

Debido a que se encontró una dependencia con la temperatura se estudió la variación de la constante con este parámetro. Para ello se tomó la constante de Langmuir como la constante de equilibrio del proceso de adsorción y se hizo una representación entre el  $\ln K_{\text{ads}}$  y el inverso de la temperatura.

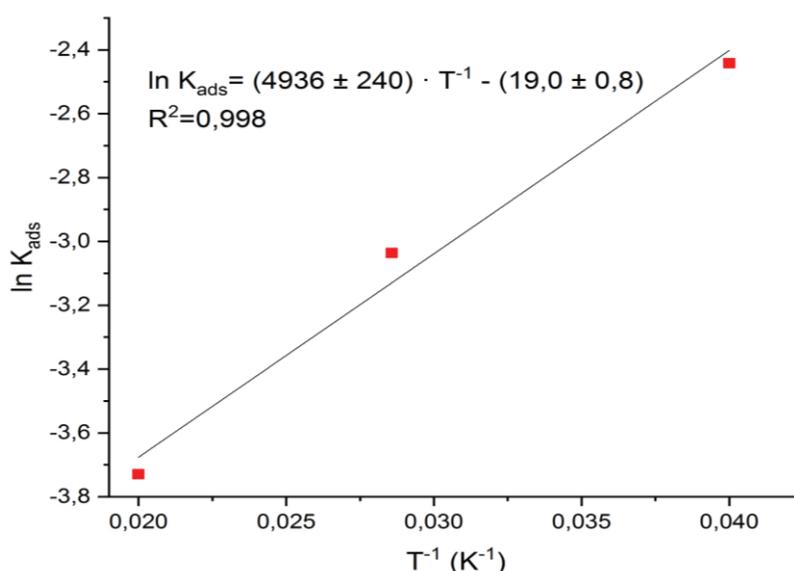


Figura 26. Representación gráfica del  $\ln K_{\text{ads}}$  frente a  $1/T$ . *Mastocarpus stellatus*.

Con el fin de obtener el valor de entalpía del proceso se realizó la gráfica de la Figura 26, obteniéndose una dependencia lineal con la temperatura. Esta representación está basada en la resolución de una ecuación tipo Van't Hoff, la cual aparece descrita en la ec (28).

A partir del empleo de la pendiente, se puede hallar el valor de entalpía de adsorción:

$$pte = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \quad ec (31)$$

De esta manera, se obtuvo el valor de  $\Delta H_{ads} = -41 \pm 2$  kJ/mol.

▪ ***Codium tomentosum***

Finalmente, para el alga verde, *Codium tomentosum*, se realizó el mismo experimento en las mismas condiciones obteniéndose, de esta manera, tres isotermas distintas.

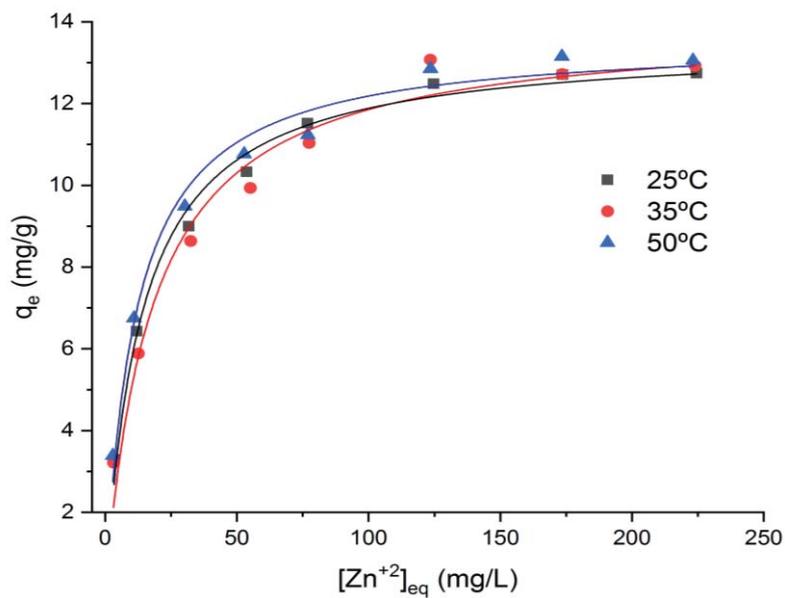


Figura 27. Isoterma de adsorción del alga *Codium tomentosum* a tres temperaturas y pH=5,5: 25 °C (negro), 35 °C (rojo) y 50 °C (azul).

Si se combinan las tres isotermas a las tres temperaturas de estudio se obtiene la Figura 27, en la cual ocurre lo mismo que para el alga parda, es decir, no se observa una dependencia con la temperatura y las posibles diferencias observadas se corresponden al error experimental.

Tabla 7. Datos de isoterma de adsorción del *Codium tomentosum*.

Ajuste no lineal			
T (°C)	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>ads</sub>	R <sup>2</sup>
25	13,5 ± 0,3	0,074 ± 0,008	0,989
35	14,0 ± 0,5	0,056 ± 0,001	0,971
50	13,6 ± 0,3	0,08 ± 0,01	0,983

El valor de q<sub>max</sub> se encuentra comprendido entre 13,5 mg/g y 14,0 mg/g, mientras que el valor de la constante de Langmuir se encuentra entre 0,056 y 0,08. En conclusión, tanto el alga parda como el alga verde han demostrado ser polivalentes en un amplio rango de temperaturas, sin verse afectadas sus capacidades de adsorción.

Finalmente, se buscó en la bibliografía diferentes valores de q<sub>max</sub> para diferentes algas con el fin de comparar su valor con el obtenido en esta experiencia. Estos datos bibliográficos aparecen reflejados en la Tabla 8.

Tabla 8. Valores de  $q_{max}$  del  $Zn^{+2}$  obtenidos para diferentes algas.

Alga	Especie	$q_{max}$	Referencia
Alga parda	<i>Fucus vesiculosus</i>	36,0	Este trabajo (25°C)
	<i>Laminaria japonica</i>	91,5	(Davis et al., 2003)
	<i>Sargassum fluitans</i>	77,1	(Davis et al., 2003)
	<i>Fucus vesiculosus</i>	52,3	(Davis et al., 2003)
	<i>Pardina sp</i>	52,9	(Sheng et al., 2004)
	<i>Sargassum sp</i>	32,7	(Sheng et al., 2004)
	<i>Cymodocea nodosa</i>	47,7	(Ahmady-Asbchin et al., 2009)
Alga roja	<i>Mastocarpus stellatus</i>	30,0	Este trabajo (25°C)
	<i>Gracillaria sp</i>	26,1	(Ahmady-Asbchin et al., 2009)
	<i>Palmaria palmata</i>	29,4	(Ahmady-Asbchin et al., 2009)
	<i>Chondrus crispus</i>	45,8	(Ahmady-Asbchin et al., 2009)
Alga verde	<i>Codium tomentosum</i>	13,5	Este trabajo (25°C)
	<i>Ulva sp</i>	35,3	(Sheng et al., 2004)
	<i>Codium vermilara</i>	23,5	(Ahmady-Asbchin et al., 2009)
	<i>Spirogyra insignis</i>	20,9	(Ahmady-Asbchin et al., 2009)

A la vista de la Tabla 8, se puede observar que las algas pardas son las que presentan una mayor capacidad de adsorción, lo cual concuerda con los datos obtenidos en este estudio. Por otra parte, los valores de  $q_{max}$  obtenidos experimentalmente para el *Fucus vesiculosus*, *Mastocarpus stellatus* y *Codium tomentosum* se encuentran dentro del orden

de las demás algas, por lo que se puede concluir que las algas de estudio pueden actuar perfectamente como bioadsorbentes.

## 5. CONCLUSIONES

El método colorimétrico en el cual se empleó Zincón como agente complejante permite determinar  $Zn^{+2}$  de manera eficaz en un amplio intervalo lineal.

El proceso de eliminación de catión  $Zn^{+2}$  es relativamente rápido para las tres algas, siendo este inferior a 40 min. A similar concentración inicial (125 mg/L  $Zn^{+2}$ ), el alga parda y roja presentan porcentajes de eliminación superiores a los del alga verde.

Por un lado, tanto el alga parda como el alga roja ajustan de manera eficaz los datos experimentales a los modelos cinéticos de interacción química (pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden), mientras que el alga verde los ajusta mejor a un modelo de difusión intraparticular.

El rango de pH óptimo para llevar a cabo la adsorción se encuentra: entre 5 y 7 para el alga parda, entre 6 y 7 para el alga roja y entre 4 y 7 para el alga verde.

Finalmente, a partir del estudio de isotermas de adsorción se pudo obtener el valor de las constantes  $K_{ads}$  y  $q_{max}$  para cada alga. Estos ensayos se realizaron a tres temperaturas distintas, encontrando para el alga roja, *Mastocarpus stellatus*, una dependencia con la temperatura, la cual posiblemente es debida a la degradación del alga.

Teniendo en cuenta la baja adsorción del alga verde y la posible degradación del alga roja a altas temperaturas, se puede concluir que la mejor opción para llevar a cabo estudios de adsorción es el alga *Fucus vesiculosus*.

## CONCLUSIÓNS

O método colorimétrico no cal se empleou Zincón como axente complexante permite determinar  $Zn^{+2}$  de maneira eficaz nun amplo intervalo lineal.

O proceso de eliminación do catión  $Zn^{+2}$  é relativamente rápido para as tres algas, sendo este inferior a 40 min. A similar concentración inicial (125 mg/L  $Zn^{+2}$ ), a alga parda e vermella presentan porcentaxes de eliminación superiores ós da alga verde.

Por un lado, tanto a alga parda como a alga vermella axustan de maneira eficaz os datos experimentáis ós modelos cinéticos de interacción química (pseudo-primeiro orden e pseudo-segundo orden), mentres que a alga verde axustaos mellor a un modelo de difusión intraparticular.

O rango de pH óptimo para levar a cabo a adsorción encóntrase: entre 5 e 7 para a alga parda, entre 6 e 7 para a alga vermella e entre 4 e 7 para a alga verde.

Finalmente, a partir do estudo de isotermas de adsorción púidose obter o valor das constantes  $K_{ads}$  e  $q_{max}$  para cada alga. Estes ensaios realizáronse a tres temperaturas distintas, encontrando para a alga vermella, *Mastocarpus stellatus*, unha dependencia coa temperatura, a cal posiblemente é debida á degradación da alga.

Tendo en conta a baixa adsorción da alga verde e a posible degradación da alga vermella a altas temperaturas, pódese concluir que a mellor opción para levar a cabo estudos de adsorción é a alga *Fucus vesiculosus*.

## CONCLUSIONS

The colourimetric method in which Zincón was used as a complexing agent allows the efficient determination of  $Zn^{+2}$  over a wide linear range.

The  $Zn^{+2}$  cation removal process is relatively fast for the three algae, being less than 40 min. At similar initial concentration (125 mg/L  $Zn^{+2}$ ), the brown and red alga show higher removal rates than the green alga.

On the one hand, both brown and red alga efficiently fit the experimental data to chemical interaction kinetic models (pseudo-first order and pseudo-second order), while green alga fits better to an intraparticle diffusion model.

The optimal pH range for adsorption is between 5 and 7 for the brown alga, between 6 and 7 for the red alga and between 4 and 7 for the green alga.

Finally, from the study of adsorption isotherms, it was possible to obtain the value of the  $K_{ads}$  and  $q_{max}$  constants for each alga. These tests were carried out at three different temperatures, finding for the red alga, *Mastocarpus stellatus*, a dependence on temperature, which is possibly due to the degradation of the alga.

Taking into account the low adsorption of the green alga and the possible degradation of the red alga at high temperatures, it can be concluded that the best choice for adsorption studies is the alga *Fucus vesiculosus*.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aharoni, C., Sparks, D.L. 1991. Kinetics of Soil Chemical Reactions: A Theoretical Treatment. *Rates of Soil Chemical Processes*, **27**, 1-18.
- Ahmady-Asbchin, S., Andres, Y., Gerente, C., Le Cloirec, P. 2009. Natural seaweed waste as sorbent for heavy metal removal from solution. *Environmental Technology*, **30**(7), 755-762.
- Al-Hinai, A.T., Al-Hinai, M.H., Dutta, J. 2014. Application of Eh-pH diagram for room temperature precipitation of zinc stannate microcubes in an aqueous media. *Materials Research Bulletin*, **49**, 645-650.
- Atkins, P.W. 1999. *Química Física. 6 ed.* Ediciones Omega S.A., Barcelona.
- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**(1), 47-52.
- Campos, N.F., Barbosa, C.M.B.M., Rodríguez-Díaz, J.M., Duarte, M.M.M.B. 2018. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*, **36**(7-8), 1405-1421.
- Carro de Diego, L. 2012. Eliminación de mercurio de efluentes acuosos con materiales de bajo coste: proceso combinado de bioadsorción-reducción. in: *Tesis Doctoral*, Universidade da Coruña. A Coruña, pp. 416.
- Carro, L., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2015. Interaction of heavy metals with Ca-pretreated *Sargassum muticum* algal biomass: Characterization as a cation exchange process. *Chemical Engineering Journal*, **264**, 181-187.
- 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.
- Herrero, R., Lodeiro, P., Rojo, R., Ciorba, A., Rodriguez, 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.

- Kennedy, K.K., Maseka, K.J., Mbulo, M. 2018. Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals. *Open Journal of Applied Sciences*, **8**(8), 355-369.
- Kerton, F.M., Yi, L., Murphy, J.N., Hawboldt, K. 2014. Renewable resources from the oceans: Adding value to the by-products of the aquaculture and fishing industries. in: *2014 Oceans - St. John's*, pp. 1-3.
- Levine, I.N. 2014. *Principios de Físicoquímica 6 ed.* 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**(16), 1796-1803.
- Méndez-Reyes, D. 2015. Alginato de sodio en el desarrollo de películas comestible. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, **5**, 89-113.
- Percival, E., McDowell, R.H. 1967. *Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides*. Academic Press, London.
- Ranaldi, F., Vanni, P., Giachetti, E. 1999. What students must know about the determination of enzyme kinetic parameters. *Biochemical Education*, **27**(2), 87-91.
- Rey-Castro, C., Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2003. Acid–Base Properties of Brown Seaweed Biomass Considered As a Donnan Gel. A Model Reflecting Electrostatic Effects and Chemical Heterogeneity. *Environmental Science & Technology*, **37**(22), 5159-5167.
- Rhinehart, R.R. 2016. *Nonlinear regression modeling for engineering applications: modeling, model validation, and enabling design of experiments*. Wiley-ASME Press Series.
- Sabel, C.E., Neureuther, J.M., Siemann, S. 2010. A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon. *Analytical Biochemistry*, **397**(2), 218-226.

- Sastre de Vicente, M.E., Rodriguez, P., Herrero, R., Vilariño, T., Lodeiro, P., Barriada, J.L. 2020. Chapter 20 - Utilization of seaweed waste: Biosorption of toxic compounds onto invasive seaweed and seaweed wastes. in: *Sustainable Seaweed Technologies*, (Eds.) M.D. Torres, S. Kraan, H. Dominguez, Elsevier, pp. 613-639.
- Sheng, P.X., Ting, Y.P., Chen, J.P., Hong, L. 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**(1), 131-141.

## 7. CRONOGRAMA

MES		Búsqueda bibliográfica	Calibrado	Estudios cinéticos	Influencia de pH	Isotermas de Langmuir	Redacción
<b>Enero</b>	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
<b>Febrero</b>	1						
	2						
	3						
	4						
<b>Marzo</b>	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
<b>Abril</b>	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
<b>Mayo</b>	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
<b>Junio</b>	1						
	2						
	3						
	4						
	5						