



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

Adsorción conjunta de hierro (II) y fósforo por dos especies de algas marinas.

Adsorción conxunta de ferro (II) e fósforo por dúas especies de algas mariñas.

Sequential adsorption of iron (II) and phosphorus by two species of marine algae.

Carlos Sáez López

Curso: 2021 - 2022.

Convocatoria: Junio

*Directores: Roberto Herrero Rodríguez
Jose Luis Barriada Pereira*

Índice

1	Resumen	1
2	Objetivo	3
3	Introducción	4
3.1	Fenómeno de adsorción.	4
3.1.1	Isotermas de adsorción	4
3.2	Fósforo	7
3.2.1	El fósforo como factor limitante para la vida	7
3.2.2	Contaminación por fósforo y eutrofización	7
3.2.3	Eliminación de fósforo mediante adsorción.....	8
3.3	Bioadsorción.....	9
3.3.1	Algas como bioadsorbentes.....	9
3.3.2	Uso de las algas cargadas como fertilizantes	12
4	Procedimiento experimental.....	14
4.1	Pretratamiento del material.....	14
4.2	Estudio de adsorción de hierro	14
4.2.1	Calibrado de espectrofotometría de hierro (II).....	14
4.2.2	Efecto del pH sobre la adsorción de hierro (II)	14
4.2.3	Cinética de adsorción	15
4.2.4	Isoterma de adsorción	15
4.3	Estudio de adsorción de fósforo.....	15
4.3.1	Calibrado de espectrofotometría de fósforo	15
4.3.2	Adsorción con y sin carga de hierro (II).....	16
4.3.3	Efecto del pH sobre la adsorción de fósforo	16
4.3.4	Isoterma de adsorción	17
5	Resultados y discusión	18
5.1	Estudio de adsorción de hierro	18
5.1.1	Calibrado de espectrofotometría de hierro (II).....	18

5.1.2	Efecto del pH sobre la adsorción de hierro (II)	19
5.1.3	Cinética de adsorción	21
5.1.4	Isoterma de adsorción	22
5.2	Estudio de adsorción de fósforo.....	25
5.2.1	Calibrado de espectrofotometría de fósforo	25
5.2.2	Adsorción de fósforo con y sin carga de hierro (II).....	26
5.2.3	Efecto del pH sobre la adsorción de fósforo	27
5.2.4	Isoterma de adsorción	29
6	Conclusiones	33
7	Bibliografía.....	36
8	Cronograma.....	38

1 Resumen

En este trabajo se realizaron estudios de adsorción de hierro (II) y fósforo sobre un alga parda, *Fucus vesiculosus*, y un alga roja, *Mastocarpus stellatus*.

Se determinó mediante un barrido de pH que ambas algas adsorben hierro (II) de forma similar entre los pH 3 y 6. Mediante estudios cinéticos se obtuvieron tiempos de equilibrio de 15 y 20 minutos. Las isothermas para la adsorción de hierro (II) se ajustaron correctamente a los modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Freundlich, y se obtuvieron valores de adsorción máxima similares para ambas especies, con valores entre 0,90 y 1,19 mmol/g.

En cuanto a la adsorción de fósforo, el incremento producido por la adsorción previa de hierro (II) fue de entre el 5 y el 20% para pH entre 2 y 6. Las isoterma se ajustaron correctamente a los tres modelos. Se obtuvieron valores de adsorción máxima menores que en el caso del hierro, pero igualmente muy próximos entre ambas especies, oscilando entre 0,40 y 0,71 mmol/g.

Resumo

Neste traballo realizáronse estudos de adsorción de ferro (II) e fósforo sobre un alga parda, *Fucus vesiculosus*, e un alga vermella, *Mastocarpus stellatus*.

Determinouse mediante un barrido de pH que ambas algas adsorben ferro (II) de forma similar entre os pH 3 e 6. Mediante estudos cinéticos obtivéronse tempos de equilibrio de 15 e 20 minutos. As isothermas para a adsorción de ferro (II) axustáronse correctamente aos modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Freundlich, e obtivéronse valores de adsorción máxima similares para ambas especies, con valores entre 0,90 e 1,19 mmol/g.

En canto á adsorción de fósforo, o incremento producido pola adsorción previa de ferro (II) foi de entre o 5 e o 20% para pH entre 2 e 6. As isoterma axustáronse correctamente aos tres modelos. Obtivéronse valores de adsorción máxima menores ca no caso do ferro, pero igualmente moi próximos entre ambas especies, oscilando entre 0,40 e 0,71 mmol/g.

Abstract

In the present work, iron (II) and phosphorous adsorption studies were made for a brown alga, *Fucus vesiculosus*, and a red alga, *Mastocarpus stellatus*.

A pH study showed that both algae adsorbed iron (II) in a similar way, between pH 3 and 6. Kinetic studies showed equilibrium times of 15 and 20 minutes for each alga. Isotherms fitted to the models of Langmuir, Langmuir-Freundlich and Freundlich, and similar values of maximum adsorption were obtained for both species, between 0,90 and 1,19 mmol/g.

For phosphorous adsorption, the increase due to previous iron (II) adsorption was between 5 and 20% at pH between 2 and 6. Isotherms fitted to the three employed models, giving lower values for maximum adsorption than those for iron adsorption, but very similar for both algae, between 0,40 and 0,71 mmol/g.

2 Objetivo

En el presente estudio se busca comprobar la capacidad de remediación de contaminación por fósforo mediante la adsorción sobre dos especies de algas, un alga parda, *Fucus vesiculosus* y un alga roja, *Mastocarpus stellatus*. Además, se quiere comprobar si la adsorción previa de cationes de hierro (II) sobre las mismas puede incrementar su capacidad de adsorción de fósforo, realizando previamente para ello un estudio completo de adsorción de hierro (II). Los materiales resultantes podrían ser adecuados para su uso como fertilizantes orgánicos, aportando cantidades relevantes de fósforo y hierro.

3 Introducción

3.1 Fenómeno de adsorción.

La adsorción es un fenómeno que tiene lugar cuando entran en contacto la superficie de un sólido con un gas o líquido y se produce el aumento de concentración de un determinado componente en la región de la interfase. Se entiende así por adsorbato a la sustancia o partícula que se adsorbe, y adsorbente a la superficie sólida sobre la cual tiene lugar el proceso de adsorción.

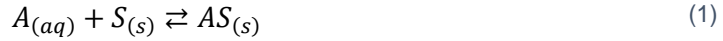
En función de la naturaleza de las interacciones entre adsorbente y adsorbato el proceso de adsorción se distingue en dos clases diferentes: fisisorción y quimisorción. En la fisisorción adsorbente y adsorbato se unen principalmente por fuerzas de atracción de tipo Van der Waals. Sin embargo en la quimisorción la unión se produce mediante la formación de enlaces químicos, siendo por lo tanto un proceso mucho más específico, en tanto que depende de la reactividad entre adsorbente y adsorbato. La diferencia de entalpía es por consecuencia mucho mayor en la quimisorción que en la fisisorción. (Rouquerol, Rouquerol, & Sing, 1999)

3.1.1 Isotermas de adsorción

El estudio del equilibrio en el proceso de adsorción se lleva a cabo habitualmente mediante la realización de isotermas. Estas representan la variación de la cantidad adsorbida en el equilibrio frente a la concentración de adsorbato a temperatura constante. Existen diversos modelos que describen las isotermas en función de los distintos mecanismos de interacción posibles entre adsorbato y adsorbente.

Uno de los modelos más sencillos que describen este proceso es el modelo de Langmuir. Este modelo se basa en las siguientes suposiciones: el sólido adsorbente tiene una superficie homogénea, de forma que todos los sitios de unión son equivalentes; las partículas adsorbidas no interaccionan entre sí; la adsorción se produce en una monocapa; una vez adsorbidas, las moléculas ocupan sitios específicos y no se mueven por la monocapa. (Levine, 2014)

Estas suposiciones permiten describir el mecanismo de unión como una reacción de estequiometría 1:1, tal y como se muestra en la ecuación (1, donde A es el adsorbato, S son los sitios de unión desocupados, y AS son los sitios de unión ocupados por una molécula de adsorbato.



Así, se puede expresar la constante de equilibrio de adsorción para el modelo de Langmuir, K_L , como:

$$K_L = \frac{x_{AS}}{x_S \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

donde x_{AS} es la fracción de sitios ocupados en el equilibrio, x_S es la fracción de sitios desocupados en el equilibrio y C_{eq} es la concentración de adsorbato en el equilibrio. En este tipo de estudios a la fracción de sitios ocupados se denomina grado de recubrimiento (θ), por lo que se puede escribir:

$$K_L = \frac{\theta}{(1 - \theta) \cdot C_{eq}} \quad (3)$$

Y reordenando, se obtiene:

$$\theta = \frac{K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (4)$$

Se define el parámetro q_{eq} como la cantidad adsorbida entre la masa de adsorbente en el equilibrio, este se puede obtener de forma experimental a partir de la concentración de adsorbato en equilibrio, mediante la ecuación (5).

$$q_{eq} = \frac{V(C_{eq} - C_i)}{m} \quad (5)$$

donde V es el volumen de disolución empleado, C_i es la concentración inicial de adsorbato y m es la masa de adsorbente empleada.

Una vez definido el parámetro q_{eq} se puede escribir la ecuación -6.

$$\theta = \frac{q_{eq}}{Q_{m\acute{a}x}} \quad (6)$$

donde $Q_{m\acute{a}x}$ es el valor máximo de la capacidad de adsorción, cuando todos los sitios de unión de la monocapa están ocupados.

Finalmente, igualando las ecuaciones (4) y (6) se llega a la expresión final para la isoterma de Langmuir:

$$q_{eq} = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (7)$$

Sin embargo, el modelo de Langmuir es un modelo muy simplificado y es frecuente que se presenten desviaciones debido al incumplimiento de las suposiciones realizadas.

Existen otros modelos de isotermas que modifican o aanaden suposiciones al modelo de Langmuir para explicar otro tipo de comportamientos. Entre ellos destaca el modelo de Freundlich, que describe la adsorción para superficies sólidas multicapa, con varios tipos de sitio de unión disponibles. La expresión de la isoterma de Freundlich es la reflejada en la ecuación -8.

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^n \quad (8)$$

donde n es una constante que varía entre 0 y 1 y depende de la homogeneidad del material adsorbente. Este modelo presenta ciertas limitaciones cuando las concentraciones de adsorbato son elevadas, por lo que a menudo se utiliza una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich, cuya expresión se obtiene de combinar las ecuaciones -7 y -8:

$$q_{eq} = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_{LF} \cdot C_{eq}^n}{1 + K_{LF} \cdot C_{eq}^n} \quad (9)$$

3.2 Fósforo

3.2.1 El fósforo como factor limitante para la vida

El fósforo es un elemento escaso en la biosfera, no estando incluido ni siquiera entre los diez elementos más abundantes. A pesar de ello, es un elemento esencial para todos los organismos vivos debido a su participación en los enlaces fosfodiéster que unen los mononucleótidos en las cadenas de ADN, así como a su papel como principal fuente de energía en la mayoría de las reacciones metabólicas, mediante la liberación reversible de un grupo fosfato por parte del adenosín trifosfato (ATP) para dar lugar a adenosín difosfato (ADP).

El fósforo presenta, a diferencia de otros elementos como C o N, un ciclo biogeoquímico lento, debido principalmente a la baja solubilidad de los fosfatos y su rápida conversión en especies insolubles, además de la falta de compuestos de fósforo gaseosos estables a temperatura ambiente que se encuentren en concentraciones relevantes en la atmósfera. En este ciclo tienen por tanto un papel importante las bacterias y otros microorganismos que descomponen la materia orgánica presente en la biomasa muerta, permitiendo así la recirculación de fosfatos del suelo, no disponibles para otras especies.

Así, teniendo en cuenta su baja disponibilidad y movilización, así como su esencial importancia para todos los organismos, el fósforo es, junto con el nitrógeno, el principal nutriente limitante del crecimiento en ecosistemas terrestres y acuáticos. (Smil, 2000; Smith, Tilman, & Nekola, 1999)

3.2.2 Contaminación por fósforo y eutrofización

Los ecosistemas se clasifican según el nivel de aporte de nutrientes que reciben en oligotróficos, mesotróficos y eutrófico. La eutrofización consiste en una contaminación por aporte excesivo de nutrientes. Esta afecta principalmente a lagos y otras grandes masas de agua dulce, así como regiones oceánicas costeras. (Smith et al., 1999)

Dado el carácter limitante del fósforo como nutriente, se ha estudiado y demostrado que existe una correlación positiva entre aporte de fósforo y actividad o tasa de crecimiento de plantas, en ecosistemas terrestres, o algas y otros organismos fotosintéticos en ecosistemas acuáticos. (Elser et al., 2007).

Por lo tanto, el principal problema en ecosistemas eutrofizados es el sobrecrecimiento de algas, cianobacterias y otras especies fotosintéticas en las capas superficiales, que

impiden el paso de luz a capas más profundas y consumen una gran cantidad de los nutrientes presentes, lo que desemboca en una gran pérdida de biodiversidad.

El gran aumento de la población humana en el siglo XXI ha implicado un enorme incremento del flujo natural de fósforo en los ecosistemas, debido a la erosión de suelos, el reciclado de residuos de cultivos, los desechos urbanos e industriales y, sobre todo, una gran necesidad de aumentar el rendimiento de la actividad agraria, que ha conllevado al uso masivo de fertilizantes inorgánicos en agricultura.

Los compuestos de fosfato, junto a nitratos y sales de potasio, son los más utilizados como fertilizantes en agricultura. Pese a que las plantas de cultivo utilizan el fósforo con eficiencia, el exceso de fosfatos que se filtra al suelo y alcanza grandes masas de agua es la principal causa de eutrofización que afecta a aguas dulces y oceánicas. (Smil, 2000)

Así, la eutrofización se ha convertido desde comienzos del siglo XXI en un problema de relevancia mundial, afectando a ecosistemas de gran importancia tales como el mar Báltico, los Grandes Lagos de Norteamérica, el Golfo de México o incluso el mar Mediterráneo. (Le Moal et al., 2019)

3.2.3 Eliminación de fósforo mediante adsorción

La situación actual respecto a la eutrofización a nivel global manifiesta la necesidad de estudiar y desarrollar métodos y técnicas que permitan eliminar o recuperar el fósforo presente en aguas residuales.

El fósforo se presenta en disolución acuosa mayoritariamente en forma de fosfatos, principalmente ortofosfatos. Estos presentan varias formas en función del pH del medio, variando entre H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} , con constantes de disociación de $\text{pK}_1=2,21$, $\text{pK}_2=7,21$ y $\text{pK}_3=12,67$.(Bacelo, Pintor, Santos, Boaventura, & Botelho, 2020)

Uno de los principales métodos para la eliminación de fosfatos es la precipitación mediante formación de sales insolubles. Sin embargo, este método es eficiente a concentraciones muy altas de fosfatos, superiores a 50 mg de P/L, las cuales no se suelen alcanzar en las aguas residuales objeto de tratamiento. Un método más adecuado y económico de tratamiento para concentraciones bajas de fosfato es la eliminación mediante adsorción.

Por último, otro factor a tener en cuenta en el tratamiento de aguas residuales mediante adsorción es la posibilidad de reutilización de los fosfatos que quedan retenidos en el adsorbente. Una posible vía es el uso directo de los adsorbentes cargados como fertilizantes en agricultura; la otra vía, objeto de numerosos estudios actualmente, es el proceso de desorción de los fosfatos. (Bacelo et al., 2020)

3.3 Bioadsorción

La bioadsorción consiste en la eliminación de metales pesados u otros contaminantes en disolución acuosa por unión pasiva a biomasa muerta, siendo por lo tanto un proceso no metabólico. Este proceso se ha estudiado ampliamente en los últimos años como un método económico y efectivo de eliminación de sustancias nocivas que contaminan aguas residuales. (Davis, Volesky, & Mucci, 2003)

Existe una gran variedad de materiales que, por su gran disponibilidad han sido estudiados como posibles bioadsorbentes, tales como lignina, quitina, bacterias, hongos, levaduras o algas. Entre ellos, las algas destacan por ser un material renovable, de bajo coste, y con una elevada capacidad de adsorción, baja sensibilidad a factores ambientales y capacidad de recuperación del contaminante. (Herrero et al., 2008)

3.3.1 Algas como bioadsorbentes

La capacidad adsorbente de las algas depende mayoritariamente de las características de la pared celular, cuya composición varía entre los grandes grupos de algas, las algas verdes (*Chlorophyta*), algas pardas (*Phaeophyta*) y algas rojas (*Rhodophyta*). En este trabajo se ensayó con una especie perteneciente a las algas pardas, *Fucus vesiculosus*, y con una especie de alga roja, *Mastocarpus stellatus*. (Herrero et al., 2008)

Como se muestra en la Figura 1, la estructura general de la pared celular en algas consiste en una región fibrilar que forma el esqueleto de la pared, compuesta principalmente de fibras de celulosa, que se encuentran embebidas y rodeadas de una matriz amorfa formada por diversos polisacáridos que confieren flexibilidad a la pared celular. (Davis et al., 2003)

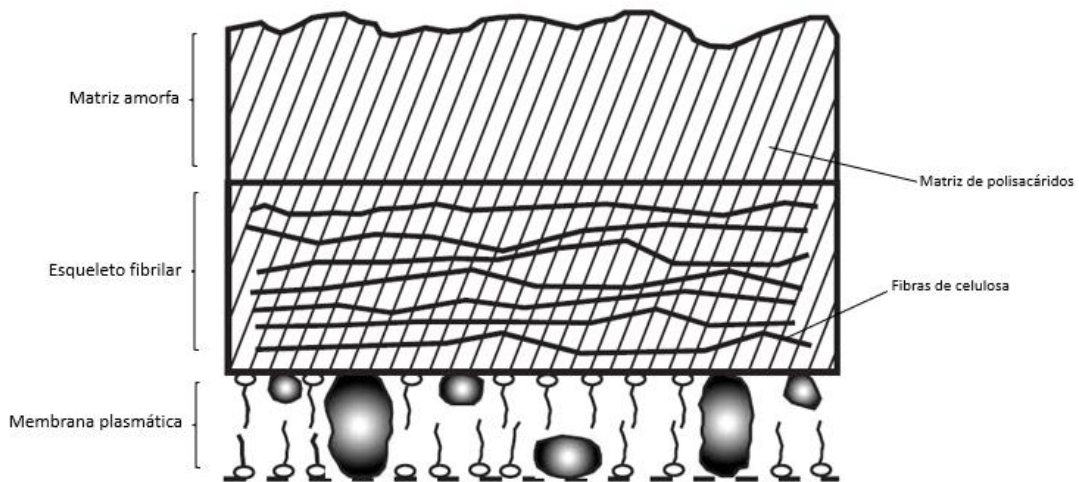


Figura 1. Estructura general de la pared celular de las algas. (Davis et al., 2003)

Las algas pardas presentan generalmente paredes celulares donde la celulosa no es el componente mayoritario, y, sin embargo, son ricas en otros polisacáridos de la matriz amorfa. El componente con mayor presencia es el ácido algínico y su sal correspondiente, el alginato, un polímero compuesto por unidades de ácido manurónico y gulurónico (Figura 2). También es abundante el fucano o fucoidina, un polisacárido formado por unidades de L-fucosa y otros azúcares sulfatados (Figura 2).

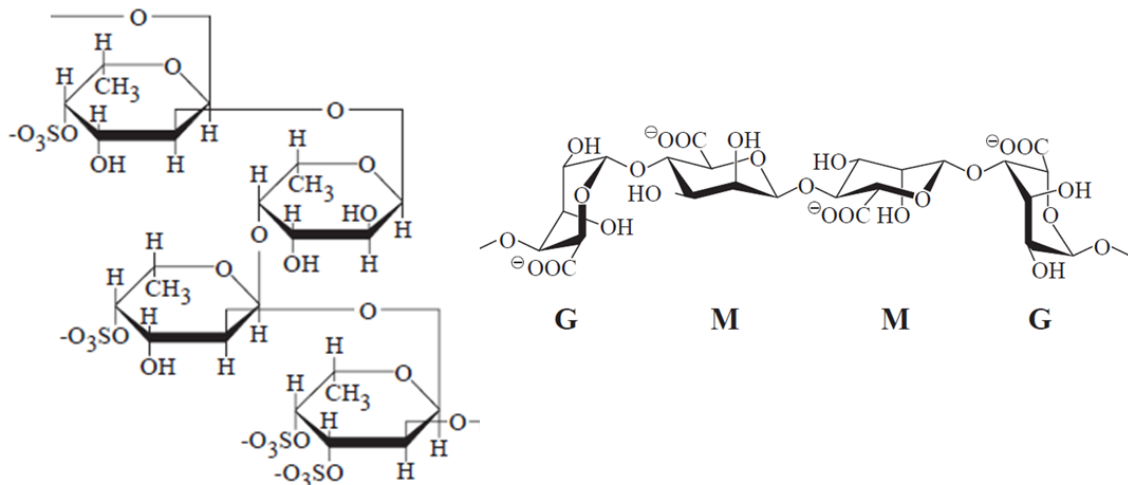


Figura 2. Estructura de una cadena de fucoidina (izq.) y una cadena de alginato (drcha.) en la que se señalan las subunidades de ácido manurónico (M) y gulurónico (G) (Davis et al., 2003)

La pared celular de las algas rojas se asemeja a las de las algas pardas en el sentido de que presenta una baja contribución de la parte fibrilar compuesta por celulosa, teniendo una mayor aportación de componentes amorfos. Algunos de los componentes presentes en mayor proporción en estas algas son ciertos polímeros sulfatados de galactosa, entre los que destacan el agar y los carragenanos. Otro constituyente mayoritario de la pared de las algas rojas es el mucílago, un polímero de glucosa, xilosa, ácido glucurónico y galactosa en diferentes proporciones. (Graham, Graham, & Wilcox, 2009)

Cuando se trata de cationes metálicos bivalentes, los principales grupos funcionales implicados en la adsorción son los ácidos carboxílicos, y en menor medida los ácidos sulfónicos, presentes en los polisacáridos de la matriz amorfa. Por tanto, se espera que entre los diversos grupos de algas, las algas pardas sean las que presenten una mayor capacidad de adsorción, ya que presentan una gran cantidad de grupos carboxilo debido a la elevada concentración de alginatos.

El mecanismo de adsorción de los cationes metálicos se ha explicado para la unión de cationes Ca^{2+} a cadenas de alginato mediante un modelo conocido como “caja de huevo”, representado en la Figura 3. Según este modelo se produce una complejación del catión metálico que se une a los carboxilatos presentes en cadenas con disposición en zig-zag del alginato, uniendo así cadenas dos a dos.

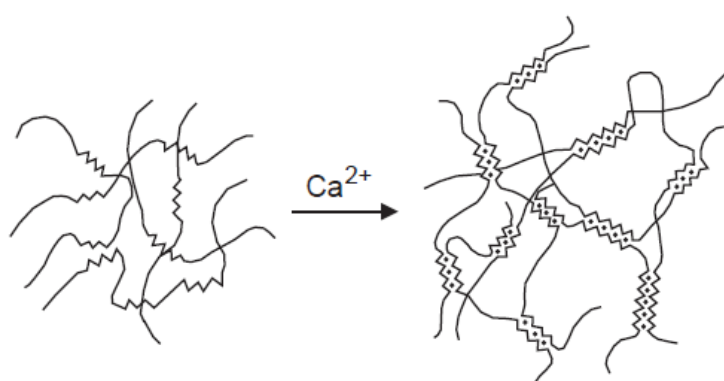


Figura 3. Representación para el modelo de “caja de huevos” para la adsorción de Ca^{2+} u otros cationes divalentes por cadenas de alginato. (Davis et al., 2003)

Otras interacciones entre metal y alga se pueden explicar mediante el intercambio iónico, de tal forma que se adsorben cationes bivalentes de un metal pesado y se liberan cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) que se encuentran normalmente unidos a los grupos funcionales de los polisacáridos y que son abundantes, ya que el alga los obtiene del agua de mar. (Davis et al., 2003)

Sin embargo, ninguno de estos mecanismos que implican carboxilatos y otros grupos funcionales con carga negativa tiene lugar cuando se trata de la adsorción de fósforo, ya que, como se ha mencionado anteriormente, este se presenta en forma de aniones fosfato.

Así, el principal mecanismo que permite la eliminación de fosfatos por las algas es la unión de estos a cationes de calcio y magnesio presentes en el alga. La presencia de cationes de calcio o magnesio aumenta la carga positiva de la superficie del adsorbente, aumentando así la atracción electrostática hacia los aniones fosfato. Además, existe otro mecanismo de adsorción que implica la presencia de cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , que es la precipitación en superficie de fosfatos de calcio y magnesio, que se puede confirmar mediante posteriores análisis de difracción de rayos X.

Según estos mecanismos, la capacidad de adsorción de fosfato por las algas en su estado natural depende principalmente del contenido de calcio y magnesio de estas. (Bacelo et al., 2020; Loganathan, Vigneswaran, Kandasamy, & Bolan, 2014)

Una posible forma de aumentar la capacidad adsorbente es la carga previa de estas con metales que presenten afinidad por los grupos fosfato, tales como hierro, zirconio, lantano o cerio. De ellos, el hierro es el de uso más común, por ser más económico, menos dañino para el medio ambiente y más fácilmente disponible. (Bacelo et al., 2020)

3.3.2 Uso de las algas cargadas como fertilizantes

Como se ha mencionado anteriormente, el crecimiento de la población mundial ha derivado en un gran aumento en el uso de fertilizantes químicos y, por lo tanto, de los peligros que estos conllevan, como por ejemplo, la citada contaminación por fósforo y la eutrofización.

Es por ello que en los últimos años se han estudiado diversos materiales que pudieran ser empleados como fertilizantes naturales que reduzcan el uso de los fertilizantes químicos y los riesgos que ellos conllevan. Entre ellos destacan las algas.

El uso de algas como fertilizantes orgánicos tiene la capacidad de compensar deficiencias de nutrientes tan importantes como el nitrógeno, fósforo o potasio, así como de actuar como regulador del pH en el suelo, en procesos de biorremediación o de control de plagas y enfermedades. (Raghunandan, Vyas, Patel, & Jhala, 2019)

Por lo tanto, las algas empleadas en el presente estudio, además de tener la capacidad de remediar o reducir contaminaciones por fósforo, pueden también ser una buena fuente de este si se emplean como fertilizantes, estableciendo así un proceso de 'reciclaje' de fósforo que reduzca las necesidades de producción del mismo a nivel industrial. Además, la carga con hierro para incrementar la adsorción de fosfato hace que su uso como fertilizante aporte también ciertas cantidades de este micronutriente.

4 Procedimiento experimental

4.1 Pretratamiento del material

Las muestras de algas empleadas fueron recogidas en playas de A Coruña en el año 2005, secadas, trituradas y almacenadas. Dado que el tamaño de partícula que presentaban las mismas era altamente heterogéneo, fueron trituradas de nuevo con ayuda de un molino analítico, y tamizadas para obtener la fracción de entre 0,5 y 1 mm de tamaño de partícula.

4.2 Estudio de adsorción de hierro

4.2.1 Calibrado de espectrofotometría de hierro (II)

La determinación de hierro (II) se llevó a cabo mediante espectrofotometría ultravioleta-visible. El procedimiento seguido corresponde a un método adaptado del 3500-Fe de Standard Methods (Clesceri, Greenberg, & Eaton, 1998a). Se hace reaccionar al hierro (II) con 1,10-fenantrolina formándose un complejo de color naranja, denominado ferroína, que se puede determinar por espectrofotometría ultravioleta-visible, presentando un máximo de absorción en 510 nm.

Para ello se prepara en primer lugar una disolución de 0,5 g de 1,10-fenantrolina monohidratada (Panreac, PA-ACS) en 10 mL de metanol, llevados a 100 mL de agua desionizada. Se prepara también una disolución tampón de acético/acetato 0,1 M a partir de ácido acético glacial (Panreac, PRS) y acetato sódico trihidratado (Panreac, PRS). Para la realización del calibrado se prepara una disolución patrón de 10 mg/L de hierro (II) a partir de sulfato de hierro (II) heptahidratado (Panreac, PA-ACS). Para la preparación de los puntos del calibrado se preparan 10 mL de disolución añadiendo 0,75 mL de la disolución de 1,10-fenantrolina, 3 mL de tampón y la cantidad necesaria de patrón de hierro (II), preparando de este modo 6 puntos con concentraciones entre 0,5 y 5 mg/L de hierro (II). La absorbancia se mide en el máximo de absorción de 510 nm utilizando un espectrofotómetro (Zuzi 4211/20).

Este calibrado se repitió de la misma forma antes de cada experiencia que implicó la determinación espectrofotométrica de hierro (II).

4.2.2 Efecto del pH sobre la adsorción de hierro (II)

Para el estudio de la dependencia de la adsorción con el pH se prepararon matraces Erlenmeyer con 0,1g de alga añadiendo 50 mL de disolución 250 mg/L de hierro (II). Se ajustó cada matraz a diferentes pH mediante la adición gota a gota de disoluciones 1M

de ácido clorhídrico (37%, Panreac, PA-ACS-ISO) y 1M de hidróxido de sodio (Panreac, ACS-ISO), medidos con un pHmetro (Hanna, HI 8424). Los matraces se agitaron en un agitador orbital (Edmund Bühler, KS-15) a 175 rpm durante el proceso de adsorción. Tras 2 horas de reacción se volvió a medir y reajustar el pH. Se dejó reaccionar 24 horas y se midió el pH final para comprobar posibles desviaciones. Por último se determinó la concentración de hierro (II) presente en cada disolución.

4.2.3 Cinética de adsorción

Para cada alga, se pesaron 0,2g y se colocaron en un matraz de reacción con camisa manteniendo la temperatura mediante un termostato a 21,0°C, con agitación constante. Se añadieron 100 mL de una disolución 130 mg/L de hierro (II), momento en el que se empezó a contar el tiempo. El experimento fue llevado a cabo al pH natural en ambos casos (4,8 para *F. vesiculosus*, 4,6 para *M. stellatus*) Se recogieron alícuotas del matraz de reacción en intervalos determinados de tiempo y se midió la concentración de hierro (II) presente en cada una de ellas. La toma de alícuotas se continuó hasta que la concentración se mantuvo estable durante varias medidas.

4.2.4 Isotherma de adsorción

Para cada alga se prepararon 6 matraces con 0,1g de alga, sobre los que se añadieron 50 mL de disoluciones de hierro (II) con concentraciones entre 10 y 250 mg/L. Se dejó reaccionar, con agitación orbital durante 2 horas tras las cuales se determinó la concentración final de hierro (II) presente en cada disolución. El pH de trabajo fue el pH natural en ambos casos.

4.3 Estudio de adsorción de fósforo

4.3.1 Calibrado de espectrofotometría de fósforo

La determinación de fósforo fue llevada a cabo mediante espectrofotometría ultravioleta-visible. Se empleó un método adaptado del 4500-P de Standard Methods (Clesceri, Greenberg, & Eaton, 1998b). Así, se hizo reaccionar el fósforo con un reactivo de combinación formado por antimonil tatrato potásico, molibdato amónico y ácido ascórbico dando lugar a un complejo de color azul intenso que se puede determinar por espectrofotometría ultravioleta-visible, presentando un máximo de absorción a 880 nm.

Para la preparación del reactivo de combinación se miden 7 mL de ácido sulfúrico (96%, Scharlau, ExpertQ-ISO), se pesan 0,0134g de antimonil tartrato potásico (Panreac, PA), 0,6g de molibdato amónico tetrahidratado (Panreac, PA-ACS-ISO) y 0,5337g de ácido

ascórbico (Panreac, PA-ACS), añadidos en ese mismo orden, agitando entre cada adición y llevados a un volumen de 100 mL.

Para el calibrado se prepara una disolución patrón de 2,5 mg/L de fósforo, a partir de dihidrógenofosfato potásico (Merck, pro analysis). Se preparan 6 puntos de calibrado con concentraciones entre 0,1 y 1,5 mg/L. Para la medida de cada punto se añade 1,6 mL de reactivo de combinación y la cantidad necesaria de disolución patrón, y se llevan a un volumen de 10 mL. Se esperan 20 min antes de medir hasta que el fósforo y el reactivo de combinación reaccionan y aparece el color.

Mediante la realización de distintos calibrados se determinó que tras dos semanas almacenado en nevera, el reactivo de combinación se deteriora perdiendo sus propiedades y afectando a calibrados y medidas. Por lo tanto, pasado ese tiempo se preparó de nuevo el reactivo de combinación cuando fue necesario.

4.3.2 Adsorción con y sin carga de hierro (II)

La primera prueba realizada fue la de comprobar la adsorción de fósforo en muestras de alga naturales y muestras previamente cargadas con hierro. Para la carga con hierro se dejaron reaccionar 0,1g de cada alga durante 90 min en agitación orbital con una disolución 250 mg/L de hierro (II). A continuación, las algas fueron filtradas, lavadas con agua desionizada y secadas durante 24 horas a 25°C en la estufa de convección (Memmert, UNB 500). A continuación, las dos muestras de algas cargadas y otras dos muestras de algas sin cargar se hicieron reaccionar con 50 mL de una disolución 250 mg/L de fósforo durante 24 horas en agitación orbital. Finalmente se midió la concentración de fósforo presente en las disoluciones.

4.3.3 Efecto del pH sobre la adsorción de fósforo

Se prepararon de nuevo del mismo modo 5 muestras de cada alga cargadas con hierro, junto con 5 muestras del alga natural, sobre las que se añadieron 50 mL de disolución 250 mg/L de fósforo y se ajustaron a cinco valores diferentes de pH comprendidos entre 1 y 7 mediante adición gota a gota de disoluciones 1M de ácido clorhídrico e hidróxido sódico. Se midió y reajustó el pH tras dos horas de reacción, y se dejó reaccionar durante 24 horas en agitación orbital, midiendo el pH final. Finalmente, se midió la concentración de fósforo presente en cada disolución.

4.3.4 Isotherma de adsorción

Para cada alga se prepararon nueve muestras de 0,1g cargadas con hierro, y se añadieron 50 mL de disolución de fósforo con concentraciones entre 0,5 y 250 mg/L. Se dejaron reaccionar durante 24 horas con agitación orbital, tras las cuales se midió la concentración final de fósforo.

5 Resultados y discusión

5.1 Estudio de adsorción de hierro

5.1.1 Calibrado de espectrofotometría de hierro (II)

La Figura 4 muestra la representación de una recta de calibrado para la determinación de hierro (II).

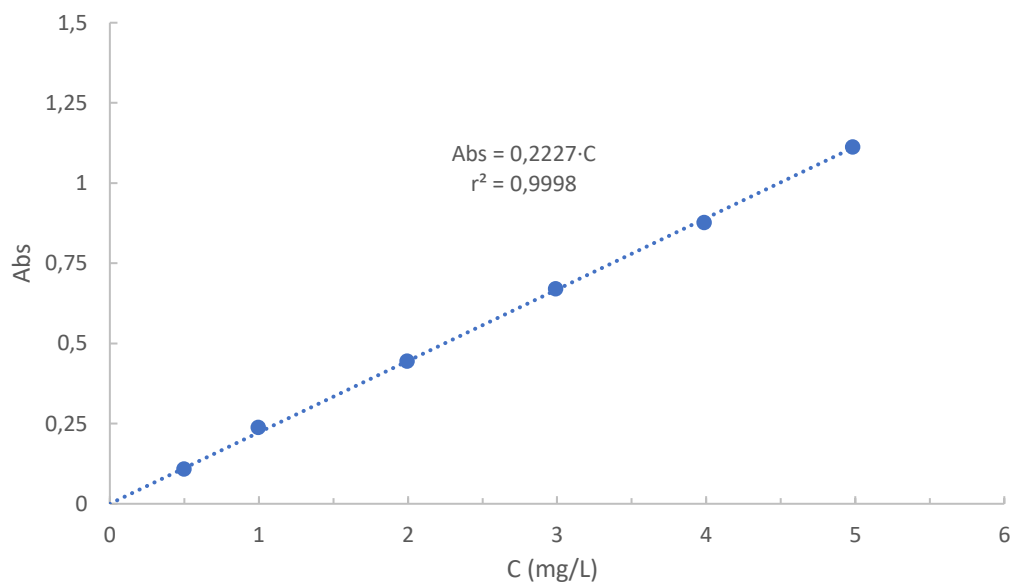


Figura 4. Recta de calibrado de hierro (II).

El calibrado fue repetido dos veces más, previamente a cada uno de los experimentos realizados.

Tabla 1. Parámetros de las rectas de calibrado de hierro (II).

	Pendiente	r^2
Calibrado 1	0,2227	0,9998
Calibrado 2	0,2241	0,9995
Calibrado 3	0,2231	0,9995

Como se refleja en la Tabla 1 el calibrado del método de determinación de hierro (II) es estable y solo presenta pequeñas variaciones debidas al error experimental.

5.1.2 Efecto del pH sobre la adsorción de hierro (II)

La Figura 5 recoge los resultados para el estudio de la variación de la adsorción con el pH, expresado en forma del valor de cantidad adsorbida en equilibrio enfrentado a los pH iniciales ensayados.

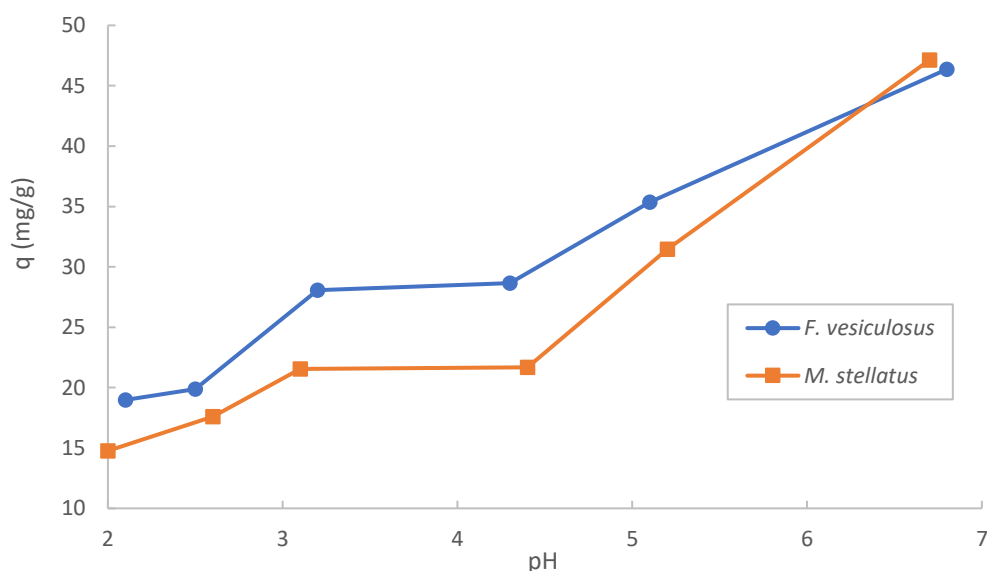


Figura 5. Representación de la cantidad de hierro (II) adsorbida por gramo de alga frente al pH inicial

Se puede observar en primer lugar un comportamiento similar para ambas especies de algas, siendo los valores de q para *F. vesiculosus* ligeramente superiores en todos los puntos, excepto en el de pH próximo a 7, tal y como se espera para las algas pardas debido a la elevada cantidad de grupos carboxilo disponibles que intervienen en la adsorción de cationes bivalentes.

Esta tendencia observada indica, en general, un aumento de la adsorción con el pH. Esta es muy baja a pH bajo, se mantiene aproximadamente constante entre los pH 3 y 4,5, y sufre un gran aumento hasta llegar al máximo observado, que se produce en ambos casos a pH próximo a 7.

En los puntos con un pH bajo, de entre 2 y 3, la adsorción es menor debido a que los ácidos carboxílicos responsables de la adsorción presentes en los polisacáridos presentan valores de pK alrededor de 3 (pK de 3,38 para el ácido manurónico y de 3,65 para el ácido gulurónico, que forman el alginato), por lo que se encuentran protonados, de forma que se minimiza la interacción entre los cationes Fe^{2+} y la pared celular de las algas. (Davis et al., 2003)

Sin embargo, a pesar de la no disponibilidad de los grupos ácidos para la adsorción, a pH 2 ambas algas siguen presentando un valor de q del orden de entre 15 y 20 mg/g. Esta adsorción es probablemente debida a la implicación de otros grupos funcionales con carga negativa que participan en el proceso de adsorción, tales como los sulfonatos, que se encuentran presentes en la fucoidina en algas pardas, y en el agar y carragenanos en las algas rojas. Estos grupos presentan un pK de entre 1 y 2, por lo que no se encontrarían totalmente protonados y se encontrarían disponibles para interactuar con los cationes de Fe^{2+} . (Herrero et al., 2008)

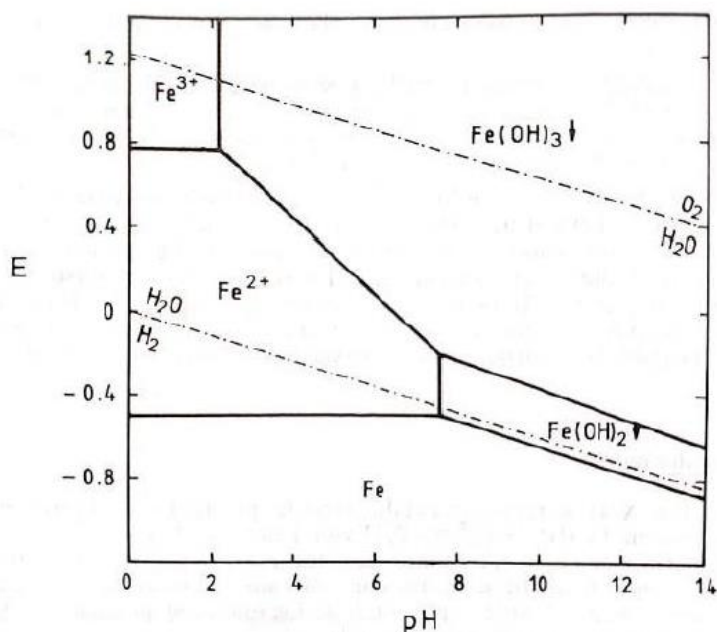


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para el hierro. (Burriel, Hernández, Arribas, & Lucena, 1994)

Este estudio de variación con el pH se lleva a cabo principalmente para conocer el pH al cual la adsorción es máxima. En este caso, según lo observado, ese pH sería próximo a 7. Sin embargo, un valor de q tan elevado puede indicar que se ha producido una disminución de la concentración de hierro(II) en disolución por otros motivos. Tal y como se refleja en el diagrama de Pourbaix del hierro (Figura 6), a pH próximo a 7 se puede producir la precipitación de Fe^{2+} en forma de óxidos de hierro, lo que produciría una disminución de la concentración en disolución no debida a la adsorción. Por este motivo el resto de los estudios se llevaron a cabo a pH entre 3 y 5, buscando maximizar la adsorción evitando la precipitación del hierro.

5.1.3 Cinética de adsorción

El objetivo principal de la realización de estos experimentos es el de determinar el tiempo que tarda cada alga en alcanzar el equilibrio de adsorción. Los resultados obtenidos para cada una de ellas se muestran en las Figuras 7 y 8.

Para *Fucus vesiculosus* se observa un aumento muy rápido de la cantidad adsorbida entre los minutos 0 y 15, y a los 20 min se alcanza el equilibrio.

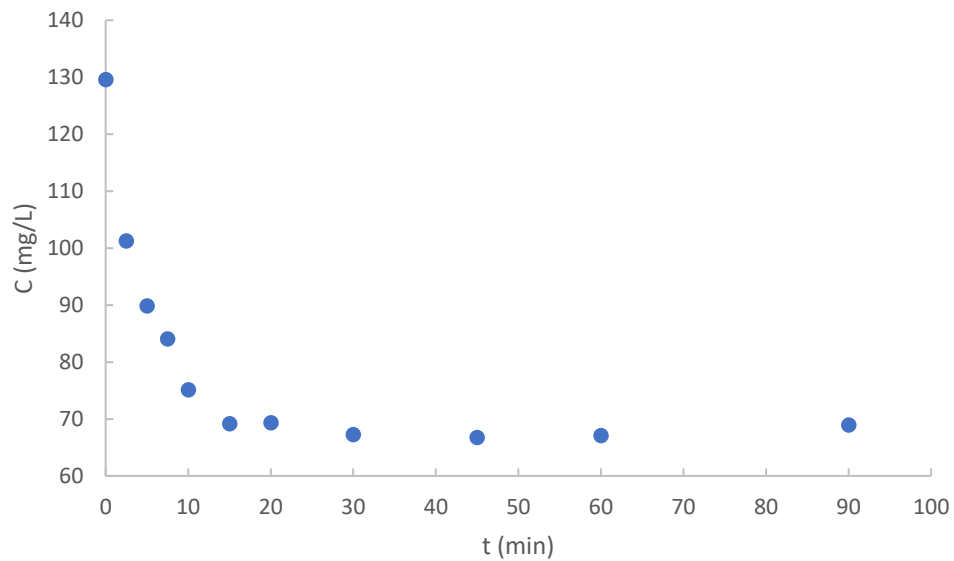


Figura 7. Representación de la concentración de Fe^{2+} en disolución en mg/L frente al tiempo en minutos, para el estudio cinético del alga *Fucus vesiculosus*.

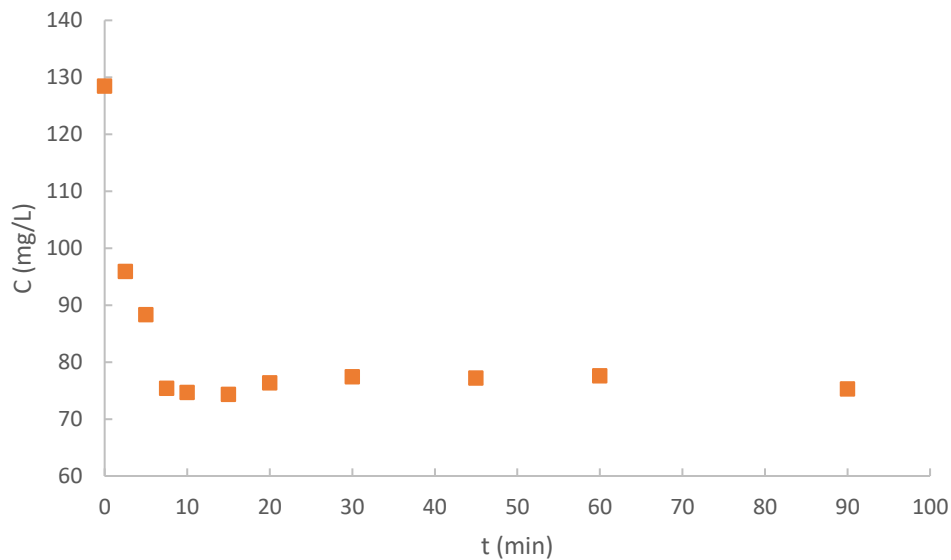


Figura 8. Representación de la concentración de Fe^{2+} en disolución en mg/L frente al tiempo en minutos, para el estudio cinético del alga *Mastocarpus stellatus*.

El comportamiento de *Mastocarpus stellatus* fue similar, con un descenso rápido de concentración en disolución entre los minutos 0 y 10, para alcanzar el equilibrio a los 15 min.

Los tiempos de equilibrio obtenidos son considerablemente rápidos, y del mismo orden de magnitud que los obtenidos en otros estudios para la adsorción de cationes metálicos en algas. (Herrero et al., 2008; Lodeiro, Barriada, Herrero, & De Vicente, 2006)

5.1.4 Isotherma de adsorción

Las isothermas se ajustaron empleando los modelos explicados anteriormente de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Freundlich. Las expresiones matemáticas de los mismos corresponden a las ecuaciones -7,-8 y -9. Los parámetros obtenidos a partir de la aplicación de estos modelos permiten cuantificar y comparar la capacidad adsorbente de los materiales ensayados.

Así, la $Q_{\text{máx}}$ en los modelos de Langmuir y Langmuir-Freundlich indica la capacidad máxima de adsorción, la constante de estos dos modelos está relacionada con la pendiente inicial de la isoterma e indica la afinidad del proceso, la n indica la heterogeneidad del material adsorbente, y la constante de Freundlich está relacionada también con la capacidad de adsorción. (Herrero et al., 2008; Lodeiro et al., 2006)

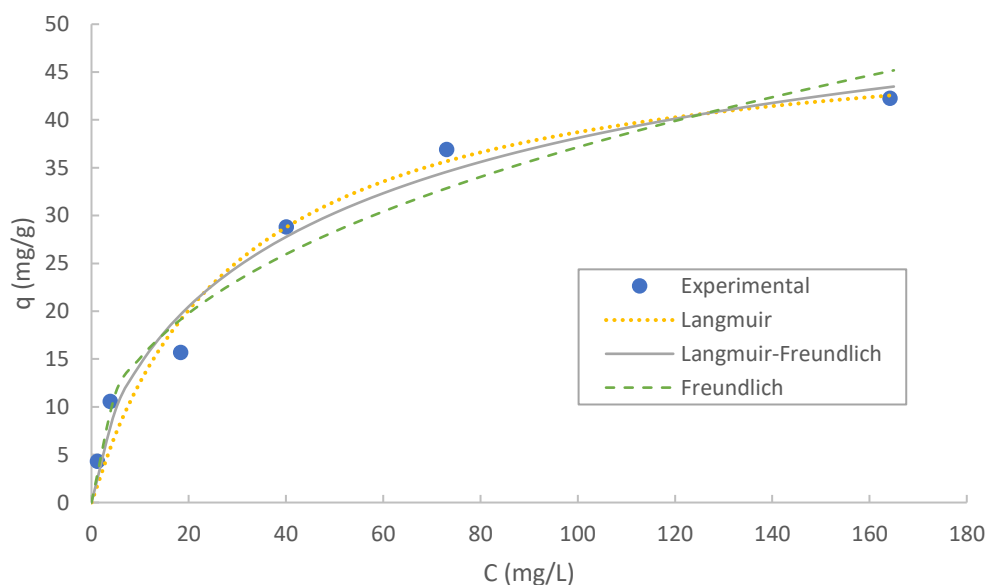


Figura 9. Isotherma de adsorción de hierro (II) obtenida experimentalmente y ajuste de esta a los modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Freundlich para el alga *Fucus vesiculosus*.

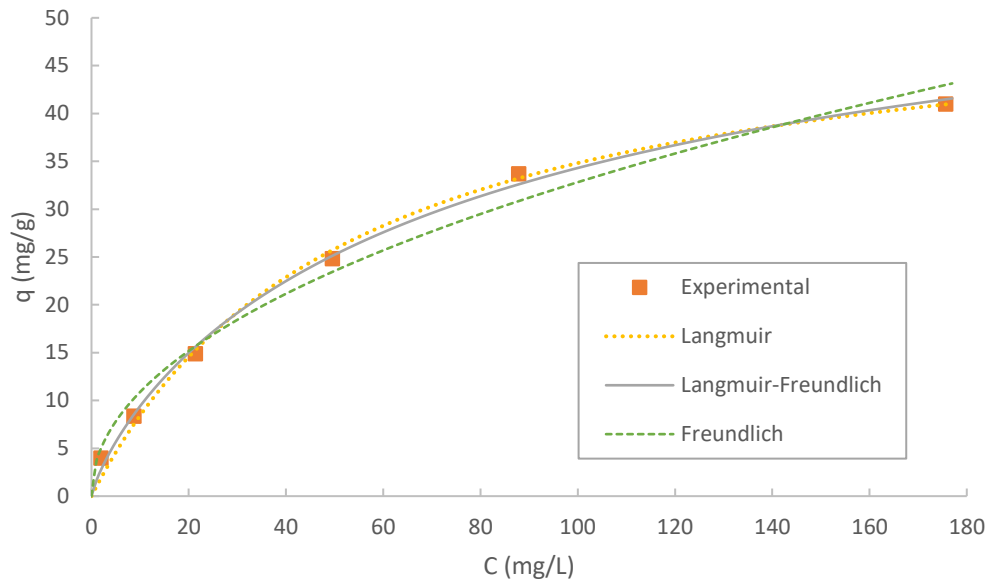


Figura 10. Isoterma de adsorción de hierro (II) obtenida experimentalmente y ajuste de esta a los modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Freundlich para el alga *Mastocarpus stellatus*.

En las Figuras 9 y 10 se observa que en ambos casos los tres modelos empleados se ajustan de manera adecuada a los puntos obtenidos experimentalmente. Esto se refleja también en los resultados de r^2 indicados en la Tabla 2, siendo ligeramente mayores las r^2 para los tres ajustes del alga *M. stellatus* que los de *F. vesiculosus*.

Cabe destacar que el buen ajuste de los datos experimentales a los tres modelos no implica la validez de las suposiciones que estos realizan, de forma que tampoco aporta información sobre el mecanismo de adsorción que tiene lugar. Sin embargo, permiten obtener información sobre la capacidad adsorbente de cada material y establecer una comparación cuantitativa entre distintos resultados, así como facilitar la reproducibilidad del proceso de equilibrio de adsorción mediante constantes fácilmente interpretables. (Herrero et al., 2008)

Tabla 2. Parámetros para los tres modelos de ajuste empleados para las isotermas de adsorción de hierro (II) en ambas especies de alga.

		<i>Fucus vesiculosus</i>	<i>Mastocarpus stellatus</i>
Langmuir	Q_{máx} (mg/g)	50 ± 5,3	53 ± 2,9
	Q_{máx} (mmol/g)	0,90 ± 0,09	0,96 ± 0,05
	K_L (L/mg)	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01
	K_L (L/mmol)	1,9 ± 0,60	1,0 ± 0,14
	r²	0,955	0,992
Langmuir-Freundlich	Q_{máx} (mg/g)	66 ± 27	64 ± 11
	Q_{máx} (mmol/g)	1,19 ± 0,49	1,15 ± 0,20
	K_{LF} (L/mg)	0,06 ± 0,02	0,03 ± 0,01
	K_{LF} (L/mmol)	3,2 ± 1,2	1,4 ± 0,28
	n	0,69 ± 0,22	0,83 ± 0,11
	r²	0,959	0,994
Freundlich	K_F	6,1 ± 1,5	3,6 ± 0,73
	n	0,39 ± 0,06	0,48 ± 0,04
	r²	0,946	0,978

Los valores de adsorción máxima obtenidos fueron de entre 0,90 y 1,19 mmol/g para *F. vesiculosus* y entre 0,96 y 1,15 para *M. stellatus*. Estos valores son superiores a los valores obtenidos para la adsorción de otros cationes bivalentes sobre ambas especies,

y se encuentra muy próximo al valor de 0,99 obtenido para la adsorción de hierro por otra especie de alga parda en otros estudios. (Davis et al., 2003)

Pese a las citadas diferencias de composición en las paredes de algas pardas y rojas, en este caso se obtienen valores de $Q_{m\acute{a}x}$ muy similares para ambas algas, por lo que se espera que ambas tengan un número similar de sitios de unión para el Fe^{2+} disponibles. En estudios de valoración ácido-base para ambas especies de alga se calculó la densidad de grupos ácidos presentes, obteniéndose 2,42 mmol/g para *F. vesiculosus* y 2,5 mmol/g para *M. stellatus*. Estos valores próximos concuerdan con la similitud de comportamiento observada en este caso. (Herrero, Cordero, Lodeiro, Rey-Castro, & de Vicente, 2006; Herrero et al., 2008)

Los valores de las constantes de Langmuir y Langmuir-Freundlich son de aproximadamente el doble para *F. vesiculosus* que para *M. stellatus* en ambos modelos, lo que indica una pendiente inicial ligeramente mayor, que se puede observar en las Figuras 9 y 10. Aun así, los valores de ambas son bajos si se comparan con valores de adsorción de cationes metálicos en otras especies de algas pardas y rojas, lo que indica poca especificidad en el proceso de adsorción. (Herrero et al., 2008; Lodeiro et al., 2006)

En cuanto a los valores de n obtenidos, varían notablemente entre los modelos de Langmuir-Freundlich, que con valores de 0,69 y 0,83 indica que los adsorbentes son relativamente homogéneos, y el de Freundlich, que con valores de 0,39 y 0,48 indica materiales adsorbentes con una heterogeneidad intermedia. En ambos casos *M. stellatus* sería un adsorbente más homogéneo que *F. vesiculosus*.

5.2 Estudio de adsorción de fósforo

5.2.1 Calibrado de espectrofotometría de fósforo

La Figura 11 muestra una recta de calibrado para la determinación de fósforo.

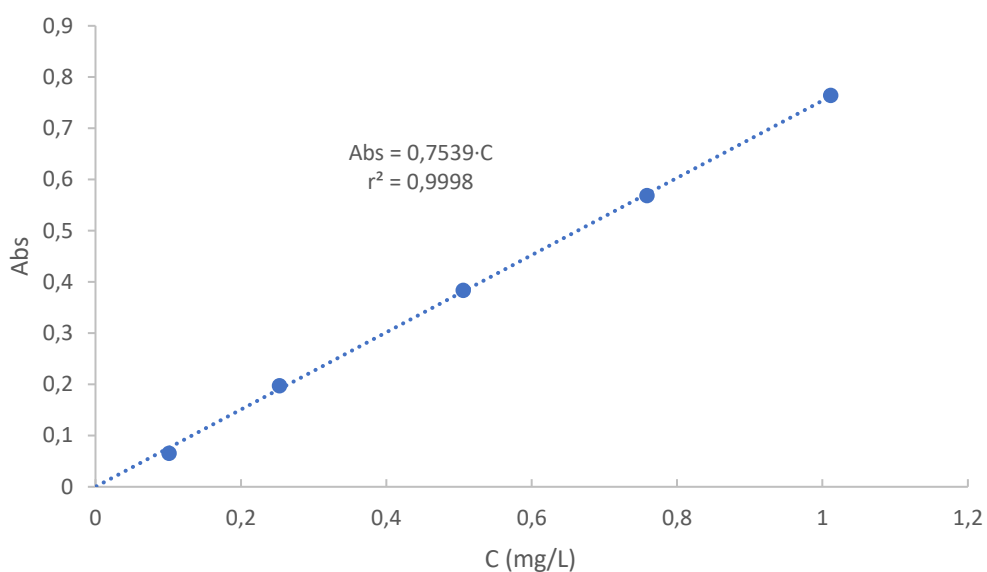


Figura 11. Recta de calibrado de fósforo.

El calibrado se repitió una vez más, previo a la realización de la isoterma de adsorción de fósforo. Tal y como se observa en la Tabla 3 los valores de pendiente para ambas rectas son similares, pese a la necesidad de la preparación de nuevo del reactivo de combinación durante la realización de los siguientes experimentos.

Tabla 3. Parámetros de las rectas de calibrado de fósforo.

	Pendiente	r ²
Calibrado 1	0,7539	0,9998
Calibrado 2	0,7420	0,9997

5.2.2 Adsorción de fósforo con y sin carga de hierro (II)

La primera prueba para comprobar la capacidad de aumentar la adsorción mediante la carga de las algas con cationes Fe²⁺ consistió en la medida de la adsorción en equilibrio para una sola concentración de fósforo. Los resultados de adsorción para las distintas muestras ensayadas se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de q en equilibrio expresada en mmol de fósforo por g de alga, para las muestras de alga cargadas con hierro (II) y sin cargar.

	q (mmol/g)	q (mg/g)
<i>Fucus vesiculosus</i>	0,40	12,3
<i>Fucus vesiculosus</i> (cargada)	0,46	14,2
<i>Mastocarpus stellatus</i>	0,35	10,8
<i>Mastocarpus stellatus</i> (cargada)	0,41	12,8

El pH ensayado fue el pH natural de cada disolución, siendo este entre 5,0 y 5,5 para las muestras de alga natural con fosfato en disolución, y entre 4,0 y 4,5 para las muestras de alga cargadas con hierro (II).

En la Tabla 4 se refleja un incremento poco significativo, de 0,06 unidades de q, expresada en mmol de fósforo por gramo de alga, para las muestras cargadas con hierro (II) respecto a las muestras sin cargar. Los valores del alga parda son en ambos casos superiores a los del alga roja.

5.2.3 Efecto del pH sobre la adsorción de fósforo

Con el objetivo de conocer la variación del incremento de adsorción producido por el hierro (II) en función del pH, se repitió el proceso anterior a diferentes valores de pH entre 1 y 7. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 12.

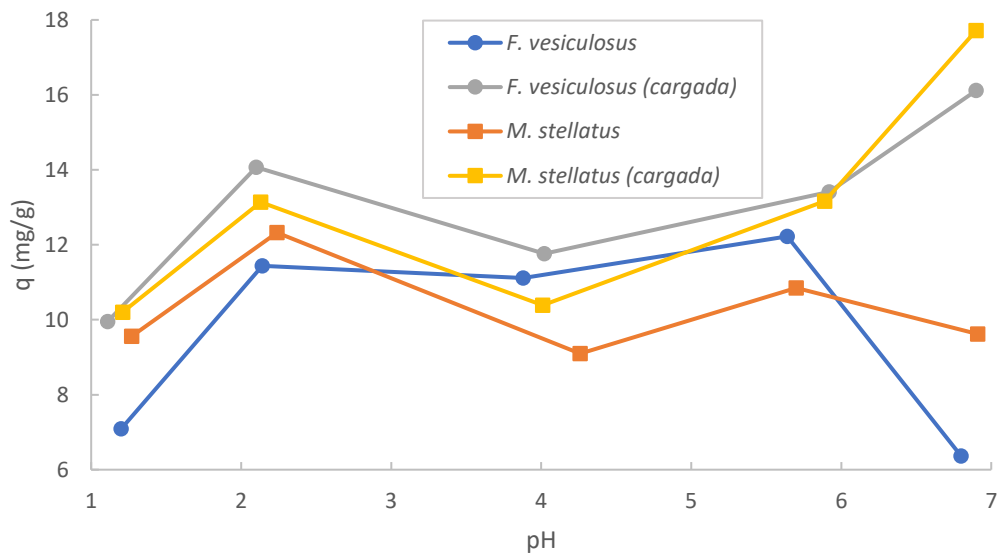


Figura 12. Representación de la cantidad de fósforo adsorbida, expresada en mg de fósforo por g de alga, frente al pH, para las muestras de ambas especies, con y sin carga previa de hierro (II).

La tendencia entre pH 2 y 6 muestra variaciones pequeñas en los valores de q, y concuerda aproximadamente con los datos obtenidos en el anterior experimento, donde el pH ensayado fue de entre 4 y 5,5.

A pH 1 se obtienen valores bajos en todos los casos. A este valor de pH los fosfatos se encuentran en su forma totalmente protonada como ácido fosfórico ($pK_1=2,21$), de manera que la interacción con los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el alga en estado natural así como con los cationes Fe^{2+} en el alga cargada serán mínimas.

A pH 7 sin embargo las muestras sin cargar presentan de nuevo valores muy bajos, mientras que las muestras cargadas presentan valores de q máximos.

Por lo tanto, en todos los puntos se observa una mayor adsorción para las muestras cargadas con hierro (II) que las muestras sin cargar de una misma alga. El incremento producido por el hierro (II) es pequeño, oscilando entre un 5 y un 20% del valor de q todos los casos, excepto a pH 7 donde este incremento aumenta notablemente, hasta un 153% en el caso de *F. vesiculosus* y un 86% en el caso de *M. stellatus*.

Al igual que en el caso de la adsorción de hierro, en el punto a pH 7 se produce un gran aumento en la adsorción para las algas cargadas con hierro, que puede indicar que existen otros procesos que retiran fosfatos de la disolución dando lugar a una disminución de la concentración no debida a la adsorción por el alga. Así, además del

hierro adsorbido en las algas, los óxidos de hierro que puedan precipitar sobre las algas pueden también retener aniones fosfato, aumentando así el valor de la adsorción.

En cuanto a las algas sin cargar, la adsorción a pH 7 disminuye notablemente. Esto puede deberse a que la mayor parte de los grupos funcionales responsables de la adsorción se encuentran desprotonados, con carga negativa. Además el pK para las especies H_2PO_3^- y HPO_3^{2-} es de 7,21, por lo que este aumento de carga negativa en los fosfatos da lugar a una mayor repulsión que hace el proceso de adsorción menos favorable.

5.2.4 Isotherma de adsorción

Dados los valores de q obtenidas en los anteriores experimentos, que fueron mayores para las algas cargadas con hierro (II), se llevaron a cabo las isoterma de ambas algas cargadas para cuantificar su capacidad de adsorción. Las isoterma y los ajustes de las mismas a los modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Freundlich se representan en las Figuras 13 y 14.

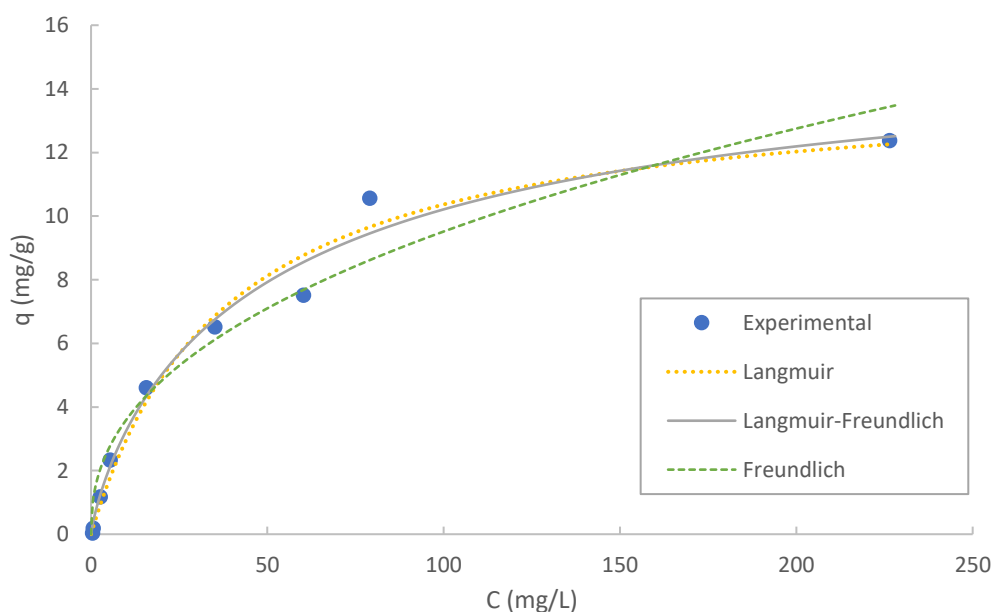


Figura 13. Isotherma de adsorción de fósforo obtenida experimentalmente y ajuste de esta a los modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Freundlich para el alga *Fucus vesiculosus* cargada con hierro (II).

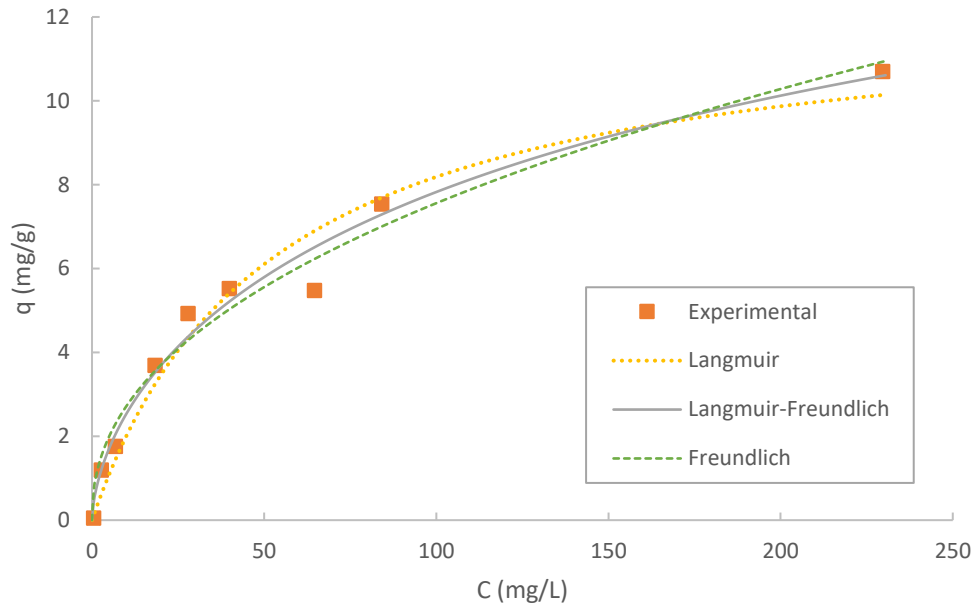


Figura 14. Isotherma de adsorción de fósforo obtenida experimentalmente y ajuste de esta a los modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Freundlich para el alga *Mastocarpus stellatus* cargada con hierro (II).

Se observa que los tres modelos se ajustan adecuadamente a los datos experimentales en ambos casos, apoyado por los valores de r^2 obtenidos para cada ajuste, que se indican en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros para los tres modelos de ajuste empleados para las isotermas de adsorción de fósforo en ambas especies de alga cargadas con hierro (II).

		<i>Fucus vesiculosus</i>	<i>Mastocarpus stellatus</i>
Langmuir	Q_{máx} (mg/g)	14 ± 1,0	12 ± 1,2
	Q_{máx} (mmol/g)	0,46 ± 0,03	0,40 ± 0,04
	K_L (L/mg)	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01
	K_L (L/mmol)	0,81 ± 0,16	0,60 ± 0,14
	r²	0,978	0,957
Langmuir-Freundlich	Q_{máx} (mg/g)	16 ± 2,8	22 ± 11
	Q_{máx} (mmol/g)	0,52 ± 0,09	0,71 ± 0,37
	K_{LF} (L/mg)	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01
	K_{LF} (L/mmol)	1,2 ± 0,40	0,96 ± 0,29
	n	0,83 ± 0,15	0,63 ± 0,15
	r²	0,979	0,974
Freundlich	K_F	1,36 ± 0,32	0,98 ± 0,16
	n	0,42 ± 0,05	0,44 ± 0,03
	r²	0,945	0,970

Los resultados obtenidos para Q_{máx} oscilan entre 0,46 y 0,52 mmol/g (14-16 mg/g) para *F. vesiculosus* y entre 0,40 y 0,71 mmol/g (12-22 mg/g) para *M. stellatus*.

Estos valores son intermedios con respecto a los recogidos en estudios de adsorción de fosfatos sobre diversos bioadsorbentes, cuyos valores de $Q_{m\acute{a}x}$, recogidos en la Tabla 6, varían entre 0,24 y 60,6 mg/g.

Tabla 6. Valores de $Q_{m\acute{a}x}$ obtenidos en estudios de adsorción de fosfatos sobre diferentes bioadsorbentes. (Bacelo et al., 2020)

	$Q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)
Cenizas activadas de vaina de arroz	0,24
Residuos activados de zumo de frutas	4,5
Deshechos de concha de vieira	7,5
Deshechos de naranja cargados con Fe (III)	14
Paja de trigo modificada	22,9
Cáscara de huevo calcinada	32,6
Perlas de quitosano tratadas con Zr	60,6

Las constantes de Langmuir y Langmuir-Freundlich son menores incluso que los obtenidos para la adsorción de hierro (II); indican así una pendiente inicial baja, y por lo tanto poca especificidad en el proceso de adsorción de fosfatos.

En cuanto a los valores de n , se obtiene, al igual que para la adsorción de hierro, que ambas algas son relativamente homogéneas según el modelo de Langmuir-Freundlich, mientras que según el modelo de Freundlich presentan una mayor heterogeneidad.

6 Conclusiones

Se han estudiado dos especies de algas, una parda, *Fucus vesiculosus*, y una roja, *Mastocarpus stellatus*, y se ha encontrado que ambas especies presentan capacidades similares de adsorber hierro (II) entre pH 3 y 6. A pH 2 se presentan limitaciones debido a la naturaleza del adsorbente, obteniéndose valores de adsorción bajos, debido a la protonación de los grupos carboxilo. A pH 7 se obtienen valores de adsorción elevados, producidos por la precipitación del hierro en forma de óxidos. Así, el pH natural de las algas en disolución, entre 4,5 y 5,5, fue adecuado para las medidas posteriores.

El estudio cinético de los procesos de adsorción de hierro (II) indica que el equilibrio se alcanza de forma rápida para ambas especies, entre los 15 y 20 minutos.

Las isothermas se ajustaron correctamente a los tres modelos empleados. Los parámetros obtenidos de estos modelos indican que ambas especies son adsorbentes relativamente adecuados para la adsorción de hierro, presentando capacidades de adsorción similares, de entre 0,90 y 1,19 mmol/g. Se obtienen valores muy próximos para ambas algas, pese a las diferencias esperadas en la composición de su pared. Esto se debe a que ambas especies presentan una similar densidad de grupos ácidos en su superficie. Las constantes de Langmuir y Langmuir-Freundlich indican una baja afinidad en los procesos de adsorción, y se obtuvieron valores de homogeneidad intermedios para los dos adsorbentes.

En el caso de la adsorción de fósforo, el incremento producido por el hierro fue discreto, entre un 5 y 20% entre pH 2 y 6. El ajuste de las isothermas de adsorción de fósforo fue bueno para los tres modelos empleados. La capacidad de adsorción de fosfatos obtenida fue menor que en el caso del hierro, con valores de entre 0,40 y 0,71 mmol/g, los cuales se encontraron intermedios con respecto a otros bioadsorbentes empleados en la adsorción de fósforo. La afinidad indicada por las constantes fue también baja, y la homogeneidad, intermedia.

Así, tanto *Fucus vesiculosus* como *Mastocarpus stellatus* se pueden considerar buenos adsorbentes para el hierro (II), y con una capacidad algo menor para la adsorción de fósforo. Teniendo en cuenta también la posibilidad de su posterior uso como fertilizantes, debido a las propiedades de las algas y al aporte de cantidades significativas de fósforo y hierro, este método resulta muy adecuado para la eliminación y remediación de contaminaciones por fósforo.

Conclusiones

Estudáronse dúas especies de algas, unha parda, *Fucus vesiculosus*, e unha vermella, *Mastocarpus stellatus*, e encontrouse que ambas especies presentan capacidades similares de adsorber ferro (II) entre pH 3 e 6. A pH 2 preséntanse limitacións debido á natureza do adsorbente, obténdose valores de adsorción baixos, debido á protonación dos grupos carboxilo. A pH 7 obtense valores de adsorción elevados, producidos pola precipitación do ferro en forma de óxidos. Así, o pH natural das algas en disolución, entre 4,5 e 5,5, foi adecuado para as medidas posteriores.

O estudio cinético dos procesos de adsorción de ferro (II) indica que o equilibrio alcánzase de forma rápida para ambas especies, entre os 15 e 20 minutos.

As isotermas axustáronse correctamente aos tres modelos empregados. Os parámetros obtidos destes modelos indican que ambas especies son adsorbentes relativamente adecuados para a adsorción de ferro, presentando capacidades de adsorción similares, de entre 0,90 e 1,19 mmol/g. Obtivéronse valores moi próximos para ambas algas, pese ás diferencias esperadas na composición da súa parede. Isto débese a que ambas especies presentan unha similar densidade de grupos ácidos na súa superficie. Las constantes de Langmuir y Langmuir-Freundlich indican unha baixa afinidade nos procesos de adsorción, e obtivéronse valores de homoxeneidade intermedios para os dous adsorbentes.

No caso da adsorción de fósforo, o incremento producido polo ferro foi discreto, entre un 5 y 20% entre pH 2 y 6. O axuste das isotermas de adsorción de fósforo foi bo para os tres modelos empregados. A capacidade de adsorción de fosfatos obtida foi menor que no caso do ferro, con valores de entre 0,40 e 0,71 mmol/g, os cales considéranse intermedios con respecto a outros bioadsorbentes empregados na adsorción de fósforo. A afinidade indicada polas constantes foi tamén baixa, e a homoxeneidade, intermedia.

Así, tanto *Fucus vesiculosus* como *Mastocarpus stellatus* pódense considerar bos adsorbentes para o ferro (II), e con unha capacidade algo menor para a adsorción de fósforo. Tendo en conta tamén a posibilidade do seu posterior uso como fertilizantes, debido ás propiedades das algas e ao aporte de cantidades significativas de fósforo e ferro, este método resulta moi adecuado para a eliminación e remediación de contaminacións por fósforo.

Conclusions

Two algae species were studied, a brown alga, *Fucus vesiculosus*, and a red alga, *Mastocarpus stellatus*, and it was found that both species show similar iron (II) adsorption levels between pH 3 and 6. They show some limitations at pH 2, due to adsorbent nature, which produces low adsorption values, because of acid group protonation. At pH 7, adsorption values are high due to precipitation of iron oxides. Natural pH of algae, between 4,5 and 5,5, is then adequate for posterior measurements.

Kinetic experiments for iron (II) adsorption show that the equilibrium is reached quickly for both species, between 15 and 20 minutes.

Isotherms fitted to the three models employed. Parameters for these models show both species are relatively good for iron, with adsorption capacities between 0,90 and 1,19 mmol/g. These values are very close for both algae, despite differences in their wall composition. This is due to both species having a similar value of density of acid groups in their surface. Langmuir and Langmuir-Freundlich constants show low affinity in adsorption process, and results for n show intermediate values for homogeneity.

In phosphorous adsorption, increase due to iron was moderate, between 5 and 20% at pH between 2 and 6. The three employed models fitted to both isotherms. Phosphorous adsorption levels were lower than in the case of iron adsorption, with values between 0,40 and 0,71 mmol/g, which are intermediate when comparing with other biosorbents employed. Affinity showed by constants was low, and the homogeneity was intermediate.

Both *Fucus vesiculosus* and *Mastocarpus stellatus* can be considered as good adsorbents for iron (II), and with a little lower capacity for phosphorous adsorption. Given the possibility for a later use as fertilizer, due to algae properties and the contribution of significant amount of phosphorous and iron, this method is found very appropriate for elimination and remediation of phosphorous contaminations.

7 Bibliografía

- Bacelo, H., Pintor, A. M. A., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R., & Botelho, C. M. S. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, 381. doi:10.1016/j.cej.2019.122566
- Burriel, F., Hernández, J., Arribas, S., & Lucena, F. (1994). *Química Analítica Cualitativa* (15ª ed.). Madrid: Paraninfo.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1998a). 3500-Fe Iron. In A. Association (Ed.), *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1998b). 4500-P Phosphorous. In A. Association (Ed.), *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC.
- 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. doi:10.1016/s0043-1354(03)00293-8
- Elser, J. J., Bracken, M. E. S., Cleland, E. E., Gruner, D. S., Harpole, W. S., Hillebrand, H., & Smith, J. E. (2007). Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecology Letters*, 10(12), 1135-1142. doi:10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x
- Graham, L. E., Graham, J. M., & Wilcox, L. W. (2009). *Algae* (2ª ed.). San Francisco: Pearson.
- Herrero, R., Cordero, B., Lodeiro, P., Rey-Castro, C., & de Vicente, M. E. S. (2006). Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp. *Marine Chemistry*, 99(1-4), 106-116. doi:10.1016/j.marchem.2005.05.009
- Herrero, R., Lodeiro, P., Rojo, R., Ciorba, A., Rodriguez, P., & de Vicente, M. E. S. (2008). The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution. *Bioresource Technology*, 99(10), 4138-4146. doi:10.1016/j.biortech.2007.08.065
- Le Moal, M., Gascuel-Oudou, C., Menesguen, A., Souchon, Y., Etrillard, C., Levain, A., & Pinay, G. (2019). Eutrophication: A new wine in an old bottle? *Science of the Total Environment*, 651, 1-11. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.139
- Levine, I. N. (2014). *Principios de Fisicoquímica* (6ª ed.). México: McGrawhill.
- Lodeiro, P., Barriada, J. L., Herrero, R., & De Vicente, M. E. S. (2006). The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution*, 142(2), 264-273. doi:10.1016/j.envpol.2005.10.001
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Bolan, N. S. (2014). Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8), 847-907. doi:10.1080/10643389.2012.741311
- Raghunandan, B. L., Vyas, R. V., Patel, H. K., & Jhala, Y. K. (2019). Perspectives of Seaweed as Organic Fertilizer in Agriculture. In D. G. Panpatte & Y. K. Jhala (Eds.), *Soil Fertility Management for Sustainable Development* (pp. 267-289). Singapore: Springer Singapore.

- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). Chapter 1 - Introduction. In F. Rouquerol, J. Rouquerol, & K. Sing (Eds.), *Adsorption by Powders and Porous Solids* (pp. 1-26). London: Academic Press.
- Smil, V. (2000). Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25, 53-88. doi:10.1146/annurev.energy.25.1.53
- Smith, V. H., Tilman, G. D., & Nekola, J. C. (1999). Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 100(1-3), 179-196. doi:10.1016/s0269-7491(99)00091-3

8 Cronograma

Semanas	Pretratamiento	Calibrado Hierro	pH Hierro	Cinética Hierro	Isotermas Hierro	Calibrado Fósforo	Carga con Hierro	Pruebas Fósforo	pH Fósforo	Isotermas Fósforo	Búsqueda bibliográfica	Redacción
01-nov												
08-nov												
15-nov												
22-nov												
29-nov												
06-dic												
13-dic												
20-dic												
17-ene												
24-ene												
31-ene												
07-feb												
14-feb												
21-feb												
28-feb												
07-mar												
14-mar												
21-mar												