

# Grado en Química

## Memoria del Trabajo de Fin de Grado

**Adsorción de zinc por algas pardas: estudio del efecto de la dosis de adsorbente**

**Adsorción de zinc por algas pardas: estudo do efecto da dose do adsorbente**

**Zinc adsorption by brown algae: study of the effect of the adsorbent dose**

*Directores:*

*José Luis Barriada Pereira*

*María Teresa Vilariño Barreiro*

**Victoria Díaz Paderne**

Curso: 2021/2022

Convocatoria: Septiembre

## RESUMEN

En este trabajo se estudió la eficacia de adsorción del catión Zn (II) mediante el uso de dos materiales adsorbentes: el alga parda *Laminaria ochroleuca* y el alga parda *Bifurcaria bifurcata*.

Para llevar a cabo este proyecto se examinan diferentes variables que afectan al proceso de adsorción.

Por un lado, se estudia la influencia del pH, con el objetivo de conocer el intervalo de pH adecuado para desenvolver el proceso de adsorción, obteniendo un pH alrededor de 5 para las dos algas.

Por otro lado, se realizan estudios cinéticos donde se observa que el proceso de adsorción para las dos algas ocurre a tiempos relativamente cortos, de 25 minutos para el alga *Laminaria ochroleuca* y de 50 minutos para la *Bifurcaria bifurcata*.

Finalmente, se examinó el efecto de la concentración del adsorbente mediante dos estudios diferentes de isotermas para cada alga, analizadas según el modelo Langmuir. El primer estudio se lleva a cabo de la manera habitual de analizar una isoterma en el laboratorio, variando la concentración del catión Zn (II) de las disoluciones, y el segundo estudio se realiza con una disolución de concentración fija y variando la masa del adsorbente. Los datos obtenidos son mucho más concluyentes para el primer estudio, ya que en el segundo se detectan variaciones en los datos a cantidades elevadas de masa. No obstante, a masas pequeñas de alga ambos métodos presentan una buena eliminación del adsorbato del medio, por lo que, las algas utilizadas se consideran buenos bioadsorbentes.

La determinación del Zn se ha llevado a cabo mediante un método colorimétrico utilizando espectroscopía de absorción UV-Vis, fue preciso emplear un agente colorimétrico (Zincón).

**Palabras clave:** adsorción, alga (*Bifurcaria bifurcata* y *Laminaria ochroleuca*), Zn ( $Zn^{+2}$ ), Zincón, isoterma de Langmuir, cinética de adsorción.

## RESUMO

Neste traballo estudouse a eficacia da adsorción do catión Zn (II) mediante o uso de dous materiais adsorbentes: o alga parda *Laminaria ochroleuca* e o alga parda *Bifurcaria bifurcata*.

Para levar a cabo este proxecto examínanse diferentes variables que afectan ao proceso de adsorción.

Por un lado, estudase a influencia do pH, co obxectivo de coñecer o intervalo de pH adecuado para desenvolver o proceso de adsorción, obtendo un pH ao redor de 5 para as dúas algas.

Por outro lado, realízanse estudos cinéticos onde se observa que o proceso de adsorción para as dúas algas ocorre a tempos relativamente curtos, de 25 minutos para o alga *Laminaria ochroleuca* e de 50 minutos para o alga *Bifurcaria bifurcata*.

Finalmente, examínouse o efecto da concentración do adsorbente mediante dous estudos diferentes de isotermas para cada alga, analizadas segundo o modelo de Langmuir. O primeiro estudo lévase a cabo da maneira habitual de analizar unha isoterma no laboratorio, variando a concentración de Zn (II) das disolucións, e o segundo estudo realízase cunha disolución de concentración fixa e variando a masa do adsorbente. Os datos obtidos son moito máis concluínte para o primeiro estudo, xa que no segundo detéctanse variacións nos datos a cantidades elevadas de masa. Non obstante, a masas pequenas de alga ambos métodos presentan unha boa eliminación do adsorbato do medio, polo que, as algas utilizadas considéranse bos bioadsorbentes.

A determinación do Zn levouse a cabo mediante un método colorimétrico usando espectroscopia de absorción UV-Vis, foi preciso emplear un axente colorimétrico (Zincón).

## ABSTRACT

In this work, the efficiency of adsorption of the Zn (II) cation was studied through the use of two adsorbent materials: the brown algae *Laminaria ochroleuca* and the brown algae *Bifurcaria bifurcata*.

To carry out this Project, different variables that affect the adsorption process are examined.

On the one hand, the influence of pH is studied, with the aim of knowing the appropriate interval to develop the adsorption process, obtaining a pH around 5 for two algae.

On the other hand, kinetic studies are carried out where it is observed that the adsorption process for the two algae occurs at relatively short times, 25 minutes for the algae *Laminaria ochroleuca* and 50 minutes for the algae *Bifurcaria bifurcata*.

Finally, the effect of adsorbent concentration was examined by two different isotherms studies for each algae, analysed according to the Langmuir model. The first study is carried out in the usual way of analysing an isotherm in the laboratory, varying the concentration of Zn (II) cation solution, and the second study is performed with a fixed concentration solution varying the mass of the adsorbent. Data obtained are much more conclusive for the first study, since in the second, variations in the data are detected at high amounts of mass. However, to small masses of algae, both methods present a good removal of the adsorbate from the medium, so, the algae used are considered good bioadsorbents.

The Zn determination has been carried out by a colorimetric method using UV-Vis absorption spectroscopy, it was necessary to use a colorimetric agent (Zincon).

## OBJETIVOS

El objetivo primordial de este trabajo es estudiar la capacidad de adsorción del catión Zn (II) usando dos algas pardas, *Laminaria ochroleuca* y *Bifurcaria bifurcata*, como adsorbentes naturales.

Para conseguir este objetivo se plantean objetivos más específicos:

- ❖ Analizar el método colorimétrico para la cuantificación de la concentración del catión Zn (II) usando el Zincón como agente complejante mediante espectrofotometría UV-Vis.
- ❖ Conocer tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio mediante estudios cinéticos, así como determinar el porcentaje de eliminación del catión Zn.
- ❖ Proponer los modelos cinéticos más adecuados para describir el proceso de adsorción.
- ❖ Valorar como afecta el pH al equilibrio de adsorción y elegir aquel rango en el que la adsorción sea máxima.
- ❖ Obtener isothermas de adsorción de Langmuir para ambas algas mediante dos métodos diferentes; variando el volumen de disolución o variando la masa de alga y comparar los resultados obtenidos entre ambos métodos.

# ÍNDICE

RESUMEN

RESUMO

ABSTRACT

OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.....	1
1.1. Proceso de adsorción. Bioadsorbentes.....	1
1.2. Adsorbato.....	5
2. VARIABLES DEL SISTEMA .....	6
2.1. Influencia del pH.....	6
2.2. Influencia de tiempo.....	7
• Modelo de pseudo-primer orden .....	8
• Modelo de pseudo-segundo orden.....	8
2.3. Efecto de la concentración.....	9
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	11
3.1. Optimización del método colorimétrico. Determinación $Zn^{+2}$ .....	11
3.2. Influencia del pH.....	13
3.3. Estudios cinéticos.....	14
3.4. Efecto de la concentración.....	14
4. RESULTADOS.....	15
4.1. Estudio de la influencia de pH.....	15
4.2. Estudios cinéticos.....	17

4.3. Efecto de la concentración.....	21
➤ Isotermas de adsorción variando la concentración de la disolución.....	21
➤ Isotermas de adsorción variando la masa de alga.....	24
➤ Comparación de isotermas por ambos métodos. ....	29
5. CONCLUSIONES.....	32
CONCLUSIÓNS .....	33
CONCLUSIONS .....	34
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
7. CRONOGRAMA.....	37

# 1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Se definen los metales pesados como aquellos metales que provocan un impacto ambiental debido a su toxicidad. Algunos de estos metales pesados son: cobre (Cu), cromo (Cr), cadmio (Cd), arsénico (As), cobalto (Co), etc. La contaminación debida a estos metales se ha declarado como uno de los problemas ambientales más serios que existe hoy en día. Los metales pesados en forma de iones son vertidos como aguas residuales por industrias en forma de pigmentos, plásticos, baterías, metalurgia, etc. sin un control ambiental correcto.<sup>1</sup>

La supresión de estos metales pesados de las aguas residuales se puede realizar mediante diferentes técnicas, por ejemplo, mediante: filtración por membrana, intercambio iónico, adsorción, precipitación química, procesos de oxidación/reducción, electrocoagulación, etc. Todas estas técnicas se han desarrollado con el fin de reducir costes energéticos y operacionales, permitiendo así su implementación y sostenibilidad. Además, cada una de ellas tiene sus ventajas y sus limitaciones, por ejemplo, los procesos de adsorción tienen como ventajas la eliminación de una amplia variedad de contaminantes, presentan cinéticas rápidas y llegando a conseguir que sean selectivas, dependiendo del adsorbente. Por su parte, la precipitación química, que es una técnica muy utilizada en procesos industriales y relativamente sencilla de operar, se han detectado ciertas limitaciones al usar sustancias quelatantes, puesto que provocan ciertos riesgos ambientales.<sup>2</sup>

En este caso, se procede a la eliminación del metal Zn, en su forma iónica, mediante un proceso de adsorción por contacto del propio catión  $Zn^{+2}$  y dos algas pardas utilizadas en este experimento (*Bifurcaria bifurcata* y *Laminaria ochroleuca*).

Para su determinación se utiliza la espectroscopia de absorción UV-Vis. En este método de determinación se precisan compuestos coloreados, por lo que el agente complejante que se utiliza es el Zincon.

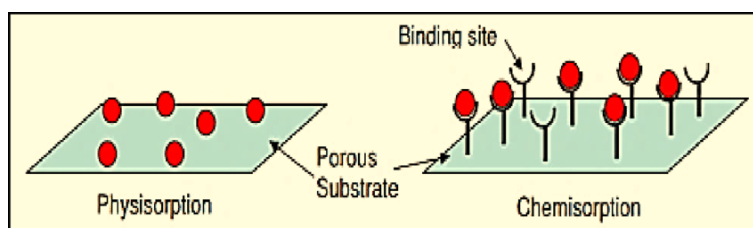
## 1.1. Proceso de adsorción. Bioadsorbentes.

Se conoce como adsorción al proceso en el cual las moléculas de un fluido, líquido o gas, denominados adsorbatos, se enlazan a la superficie interior y exterior de un material sólido llamado adsorbente.<sup>3</sup> Esta técnica se basa en la capacidad de ciertos materiales para retener moléculas en su superficie. En ocasiones, este proceso puede ser reversible, por lo que el adsorbente utilizado puede ser regenerado a través de un proceso adecuado que se denomina como desorción. También se puede destacar el



concepto de bioadsorción, este se basa en la eliminación de compuestos en disolución empleando diferentes tipos de biomasa muerta que actúa mediante procesos no metabólicos.<sup>4</sup>

El proceso de adsorción sobre sólidos puede clasificarse en dos tipos: adsorción física (o fisisorción) y adsorción química (o quimisorción). En el caso de la fisisorción, las interacciones entre adsorbente y adsorbato se producen mediante fuerzas intermoleculares de Van der Waals, que son relativamente débiles. Sin embargo, en la quimisorción, ocurre una reacción química que hace que se produzcan enlaces químicos de tipo covalente y mucho más fuertes que en la adsorción física (Figura 1). La fortaleza de estos enlaces se puede justificar con los cambios de entalpía en ambas adsorciones. En la quimisorción las magnitudes suelen ser mayores que en la fisisorción, ya que el intervalo de entalpía es de -40 a -200 kJ/mol, si bien, en la adsorción física es de alrededor de -20 kJ/mol.<sup>5</sup>



**Figura 1:** Tipos de adsorción: quimisorción y fisisorción <sup>6</sup>

El proceso de interacción entre adsorbato y adsorbente depende de distintas variables: la superficie del material, los parámetros físico-químicos del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.), la interacción (química o física) entre adsorbente y compuesto, y el tiempo de contacto entre estos.<sup>7</sup>

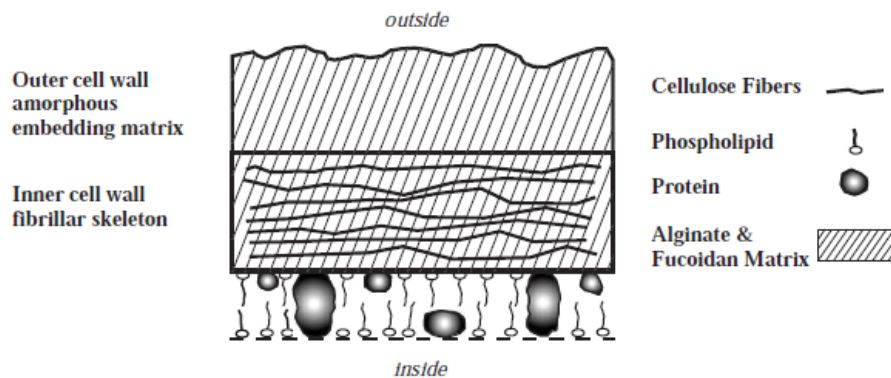
El adsorbente más estudiado es el carbón activo. Sin embargo, el uso de este adsorbente es especialmente caro y poco efectivo para cationes. Por ello, se buscan nuevos adsorbentes de bajo coste, denominados bioadsorbentes, capaces de mejorar las desventajas de la técnica y conseguir de la misma manera eliminar el contaminante, incluso a bajas concentraciones.<sup>7</sup>

En este caso, los bioadsorbentes utilizados son algas marinas ya que debido a su selectividad y eficiencia se han encontrado diferentes capacidades de adsorción y selectividad por algas rojas, verdes y pardas frente a distintos metales pesados.<sup>1</sup>

Las algas son organismos fotosintéticos, por ello se incluyen en el reino de las plantas, sin embargo, se diferencian de estas debido a su reproducción sexual. La agrupación

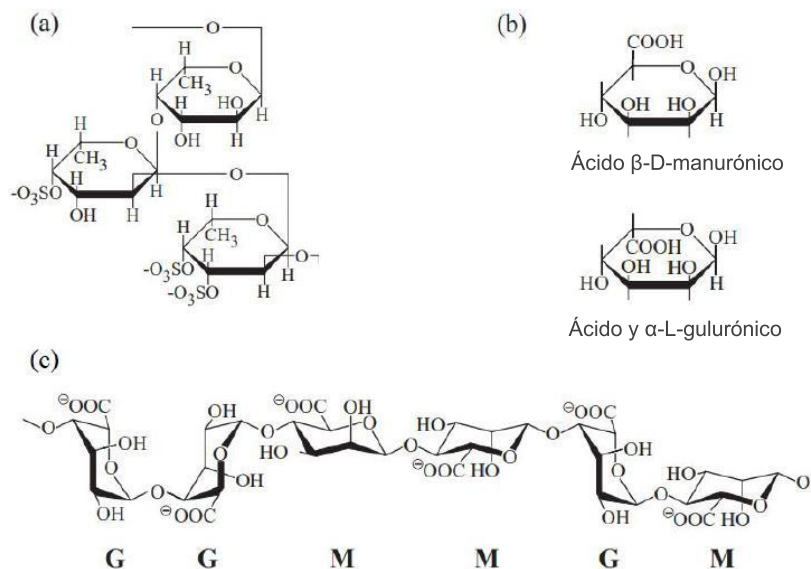
más común es: algas pardas, algas verdes y algas rojas. Las algas pardas y rojas son de gran importancia en hábitats marinos, y las algas verdes son frecuentes en aguas dulces.<sup>8,9</sup>

Ambas algas utilizadas en este estudio son algas pardas. Las algas pardas se caracterizan por tener una pared celular formada por una matriz amorfa en la que se fija un esqueleto fibrilar de celulosa, que le proporciona rigidez (Figura 2). Esta pared amorfa de las algas puede bioadsorber metales reversiblemente y actuar de una forma similar a como lo hacen las resinas en un intercambio iónico<sup>10</sup>



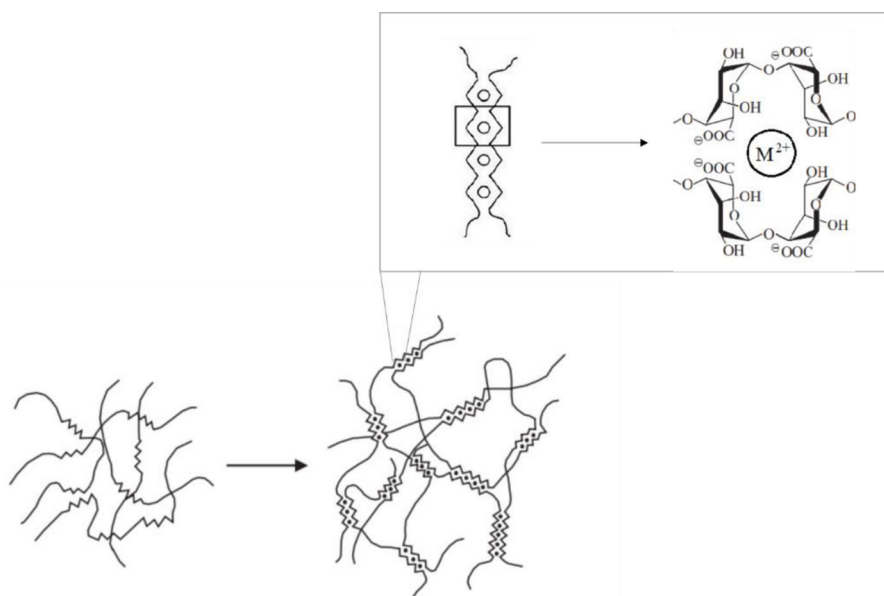
**Figura 2:** Estructura de la pared celular de un alga parda.<sup>8</sup>

Las algas destacan como adsorbentes por su gran capacidad para adsorber selectivamente cationes de metales pesados, esto se debe a la presencia de grupos funcionales con elevada densidad electrónica. Su matriz amorfa está constituida por alginatos (en cantidades de 10-40% en su composición) y fucoidanos (en cantidades de 5-22%). Los alginatos (Figura 3.c) son polisacáridos lineales compuestos por ácido  $\beta$ -D-manurónico y  $\alpha$ -L-gulurónico unidos por enlaces O glucosídicos  $\alpha(1\rightarrow4)$  y colocados de forma no regular a lo largo de la cadena. Los fucoidanos (Figura 3.a) son polisacáridos ramificados constituidos por uniones  $\alpha(1\rightarrow4)$  de L-fucosa y sulfatos mediante enlaces O-glucosídicos<sup>8</sup>



**Figura 3:** Estructuras de las algas pardas: (a) polímero de fucoidano, (b) monómeros de alginato: manurónico y gulurónico, y (c) polímero de alginato. <sup>8</sup>

El alginato cumple un papel importante debido a que tiene una gran capacidad de formar geles con metales divalentes. Esta formación de geles se favorece por la dimerización de cadenas de alginato en solución. A su vez, esta dimerización provoca la formación de la llamada “caja de huevos” (Figura 4), donde los cationes divalentes se quedan retenidos en esa estructura dimérica del alginato. <sup>1</sup>



**Figura 4:** Estructura “caja de huevos” para un metal divalente <sup>8</sup>

El fucoidano también es un polisacárido importante para este proceso debido a su habilidad para adsorber metales en condiciones fuertemente ácidas, donde el alginato es inestable y, por ello, se precisa de otros métodos para medir la adsorción. <sup>1</sup>

Dentro de las algas pardas, las utilizadas en este estudio son la *Bifurcaria bifurcata* y la *Laminaria ochroleuca*. El alga *Bifurcaria bifurcata* es un alga perteneciente a la familia *Sargassaceae* cuya distribución abarca desde el sur de Marruecos hasta el noroeste de Irlanda. Esta alga es conocida por poseer gran variedad de diterpenos lineales sus extractos lipídicos. El alga *Laminaria ochroleuca* pertenece a la familia de las *Laminariáceas*, se hallan en el Océano Atlántico norte y Océano Pacífico norte, además, pueden aparecer a profundidades de 120 m en aguas cálidas del mar Mediterráneo y de Brasil. Es un alga que tiene la propiedad de hincharse de forma considerable y paulatinamente en contacto con agua.

## 1.2. Adsorbato.

El metal pesado estudiado es el catión divalente del zinc. El zinc tiene gran importancia biológica y con numerosas aplicaciones en industria, sobre todo como parte de aleaciones metálicas. Se encuentra en la tabla periódica en la primera serie de transición. El orbital d del Zn está completamente lleno ( $d^{10}$ ), es por ello, que no presenta otros posibles estados de valencia estables. Esta valencia va a permitir que el Zn no desencadene reacciones redox, a diferencia de otros metales. Sin embargo, sí que puede actuar como base de Lewis y captar electrones, lo que provoca equilibrios de precipitación. A pesar de ello, este catión permite establecer un comportamiento entre los cationes divalentes y las algas.<sup>11</sup>

El zinc (II) es un ion moderadamente duro, es por ello, que tiene preferencia por ligandos o grupos funcionales que tienen oxígeno, lo que da lugar a interacciones de tipo electrostático.<sup>4</sup>

El tamaño también es un factor de importancia para este tipo de estudios de adsorción, ya que afecta a la capacidad de enlace en los huecos de adsorción y la velocidad del proceso. En este caso, el zinc es un metal que se sitúa hacia el medio de la tabla, no tiene un tamaño relevante, por lo que no va a presentar un efecto estérico importante que dificulte el proceso de adsorción.<sup>4</sup>

El Zn es un mineral traza, es decir, no es necesario en grandes cantidades, pero sí para múltiples aspectos del metabolismo. Desenvuelve un papel importante como catalizador de más de 50 tipos de enzima o como regulador de la expresión genética. Una pérdida de zinc en el metabolismo se relaciona con diferentes funciones bioquímicas más que con una función específica, esto dificulta la identificación de biomarcadores específicos del Zn. Cuando ocurre ese agotamiento del nutriente se producen ajustes metabólicos para movilizar el zinc de pequeñas reservas corporales y conseguir equilibrar de nuevo

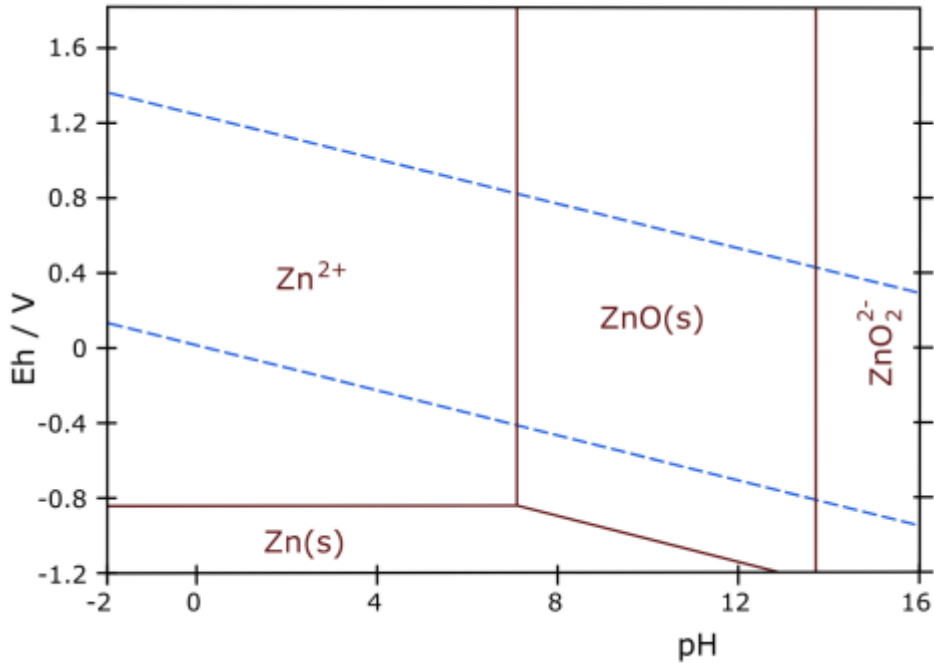
sus valores. Se desconoce la ubicación de dichas reservas, pero es probable que se encuentren en las células de diferentes orgánulos.<sup>12</sup>

## 2. VARIABLES DEL SISTEMA

Como en cualquier otro estudio, el proceso de adsorción de Zn depende de unas variables, las más destacadas en este estudio han sido el pH del medio, la concentración de adsorbato y el tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato.

### 2.1. Influencia del pH.

Un factor esencial en los procesos de adsorción es el pH. La dependencia del pH se ve modificada por la composición química de la pared celular del alga con la que se trabaja, es decir, por los diferentes grupos ácidos y el número de estos que presenta dicha pared celular. A pH bajos estos grupos ácidos estarán protonados generando una reacción de competición entre el catión metálico  $Zn^{+2}$  y el  $H^+$ , impidiendo así que el metal pueda adsorberse al alga, puesto que hay menos sitios activos en la superficie del adsorbente para atraer los cationes. A pH intermedios, los grupos ácidos comenzarán a desprotonarse, generando huecos en la estructura de "caja de huevos" y, por consecuencia, el catión va ir colocándose en dichos sitios activos aumentando la adsorción a medida que aumenta el pH. A pH altos no presentan este inconveniente, pues los grupos carboxilo se encuentran desprotonados totalmente y los cationes tienen libre acceso. Si bien es cierto, llegará un momento en el que la cantidad de  $Zn^{+2}$  adsorbido se estabilice debido a que todos los huecos estarán ocupados.<sup>4</sup>



**Figura 5:** Diagrama de Pourbaix del  $Zn^{+2}$  <sup>13</sup>

Además, debe tenerse en cuenta que el catión de estudio ( $Zn^{+2}$ ) tiene equilibrios de especiación influenciados por el pH. Para ello, se tiene en cuenta el diagrama de Pourbaix (Fig 5) para dicho catión. Tal y como se observa en el diagrama, a pH mayores de 7 el catión zinc precipita para dar lugar a la aparición del óxido de zinc, el cuál es posible separar del medio mediante precipitación. Para evitar la formación del óxido de zinc y el origen de equilibrios competitivos entre adsorción y precipitación, el estudio se realizará a pH no superiores a 7.

## 2.2. Influencia de tiempo.

Otra variable de gran importancia es el tiempo de contacto del alga con el adsorbente ya que, de esta manera, se puede conseguir hallar el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio entre el adsorbato y adsorbente. Este equilibrio, por lo general, no es instantáneo. La velocidad de adsorción se ve limitada por distintos mecanismos de transporte de masa y tiene dependencia de las propiedades del adsorbato y del adsorbente.

Para el estudio de la influencia del tiempo se estudiaron tres modelos cinéticos. Los modelos más usados para estas cinéticas de adsorción son el de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, los cuales ajustan de manera eficaz los datos experimentales cuando la etapa limitante de la velocidad es la interacción química entre el catión de  $Zn^{+2}$  y el alga. El otro modelo utilizado es el modelo de difusión intrapartícula, donde los

datos son ajustados cuando la etapa importante es el transporte por difusión del adsorbato entre los poros del adsorbente.

- **Modelo de pseudo-primer orden**

Lagergren propuso una ecuación tipo para la adsorción de solutos de una solución líquida, representando la ecuación de pseudo-primer orden como:

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

Si se integra para los límites  $q=0$  cuando  $t=0$  y  $q=q$  cuando  $t=t$  se obtiene la ecuación:

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

En donde  $q$  y  $q_e$  es la cantidad del catión zinc adsorbido a un tiempo  $t$  y en equilibrio, respectivamente, y  $k_1$  es la constante de velocidad de pseudo-primer orden de la adsorción.

En muchos de los experimentos, este modelo no funciona bien durante todo el intervalo de tiempo y normalmente solo es aplicable en los primeros 20-30 minutos del proceso de adsorción. <sup>4</sup>

- **Modelo de pseudo-segundo orden.**

En este modelo la expresión es la siguiente:

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

Integrando y organizando los términos bajo las condiciones anteriores, desde  $t=0$  a  $t=t$  y desde  $q=0$  a  $q=q$ , obteniéndose:

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

En donde  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden de adsorción. Si se reorganizan los términos se consigue una expresión linealizada:

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

La gráfica obtenida de  $t/q$  frente  $t$  va a facilitar los valores de la pendiente que corresponderá con el valor de  $1/q_e$  y el valor de la ordenada en el origen que corresponderá con  $1/(k_2 \cdot q_e^2)$ . De esta forma, se puede conseguir el valor de la cantidad de soluto adsorbido ( $q_e$ ) mediante la pendiente y la constante de adsorción de pseudo-segundo orden ( $k_2$ ) mediante la ordenada en el origen.<sup>4</sup>

### 2.3. Efecto de la concentración

Para estudiar el efecto de la concentración se examinan las isotermas de adsorción. Una isoterma de adsorción representa la distribución del material adsorbido frente a la concentración de adsorbato, cuando se alcanza el equilibrio de la fase líquida con el sólido a una temperatura determinada.

El equilibrio que se da entre adsorbente y adsorbato se expresa como:



Donde S es el la fase sólida o adsorbente (alga), A es la fase líquida o adsorbato (catión de  $Zn^{+2}$ ) y SA representa el complejo adsorbido.

Existen varios modelos que describen el proceso de adsorción, en este trabajo se usó el modelo de isotermas del Langmuir. Para deducir la ecuación de Langmuir la forma más conveniente al tratarse de un equilibrio es aplicar y definir el potencial químico para la fase líquida (A) y para la fase sólida (S):

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A = \mu_A^0 + RT \ln[A] + RT \ln \gamma_A \quad (\text{Ec. 8})$$

$$\mu_{SA} = \mu_{SA}^0 + RT \ln a_{SA} = \mu_{SA}^0 + RT \ln[SA] + RT \ln \gamma_{SA} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde los términos de  $\mu_A^0$  y  $\mu_{SA}^0$  representan el potencial químico estándar de la especie A en la disolución y en el sólido, respectivamente.

Una vez se alcance el equilibrio, la energía libre de adsorción ( $\Delta G$ ) es igual a cero, y por lo tanto la variación de los potenciales químicos también es nula:

$$\mu_{SA} - \mu_S - \mu_A = 0 \quad (\text{Ec. 10})$$



Sustituyendo los potenciales químicos por las expresiones correspondientes para cada componente se obtiene:

$$\mu_{SA}^0 - \mu_S^0 - \mu_A^0 + RT \ln \frac{[SA]\gamma_{SA}}{[A][S]\gamma_A\gamma_S} = 0 \quad (\text{Ec. 11})$$

Y conociendo que:

$$\mu_{SA}^0 - \mu_S^0 - \mu_A^0 = -RT \ln K_{ads} \quad (\text{Ec. 12})$$

Se puede expresar la constante del equilibrio de adsorción ( $K_{ads}$ ) en la disolución como:

$$K_{ads} = \frac{[SA]\gamma_{SA}}{[A][S]\gamma_A\gamma_S} \quad (\text{Ec. 13})$$

Del mismo modo, se deduce una ecuación similar aplicándose la Ley de Acción de masas al equilibrio que se figura en la Ec. 7:

$$\frac{[SA]}{[A][S]} = K_{ads} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 14})$$

La concentración máxima ( $S_t$ ) de los huecos de adsorción viene representada por:

$$[S_t] = [S] + [SA] \quad (\text{Ec. 15})$$

Mediante la combinación de las Ec. 14 y 15, se obtiene la siguiente expresión:

$$[SA] = [S_t] \cdot \frac{[A]K_{ads}}{1 + K_{ads}[A]} \quad (\text{Ec. 16})$$

Teniendo en cuenta la ecuación de la cantidad adsorbida:

$$q_e = \frac{([A]_i - [A]_{eq}) \cdot V}{m} \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde  $[A]_i$  es la concentración inicial del adsorbato,  $[A]_{eq}$  es la concentración de adsorbato en el equilibrio,  $V$  es el volumen de la disolución y  $m$  es la masa de alga usada. Mediante la combinación de la ecuación 15 y 16 se llega a la expresión de la isoterma de Langmuir:

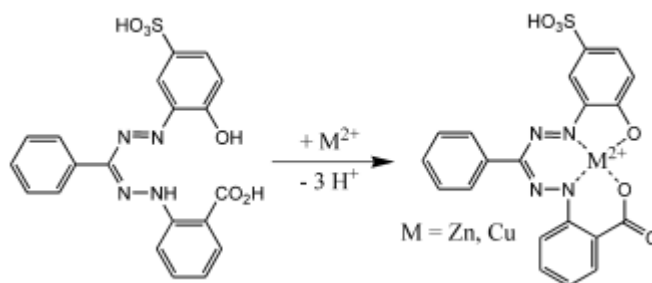
$$q_e = q_{max} \cdot \frac{[A]K_{ads}}{1 + K_{ads}[A]} \quad (\text{Ec. 18})$$

En donde,  $q_{\max}$  es la cantidad máxima adsorbida del catión  $Zn^{+2}$ , y  $K_{ads}$  es la constante de Langmuir para el equilibrio de adsorción. En la ecuación de Langmuir, en ocasiones, en lugar de  $K_{ads}$  aparece el parámetro  $b$  denominado constante de afinidad o de Langmuir. Si se hace la representación  $q_e$  frente a  $[A]$  en el equilibrio se obtiene la isoterma de Langmuir para un equilibrio de adsorción. Para el análisis de la isoterma se puede realizar un ajuste no lineal o lineal, ambos procedimientos no tienen por qué dar resultados idénticos. En el caso de este trabajo se decidió realizar el estudio de las isotermas utilizando el modelo no lineal, ya que es el modelo aconsejable desde el punto de vista científico y el utilizado en el laboratorio.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1. Optimización del método colorimétrico. Determinación $Zn^{+2}$ .

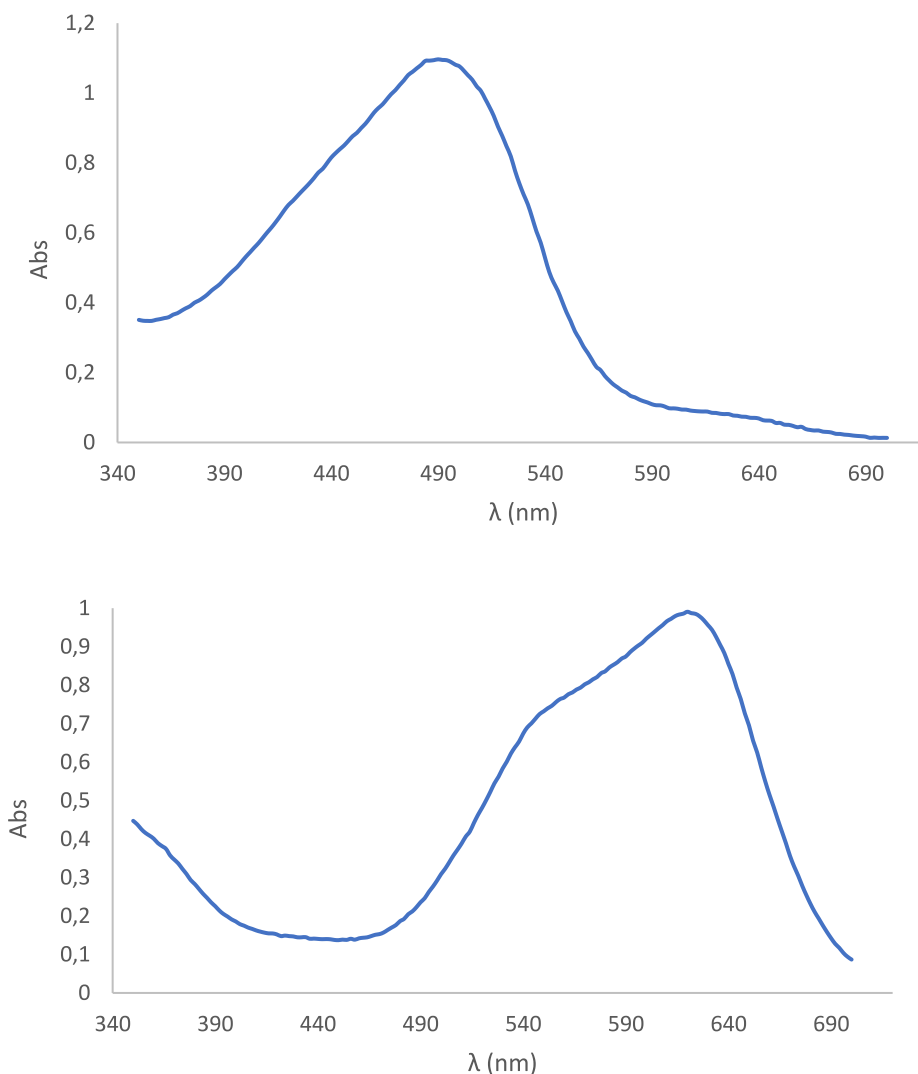
En la determinación del  $Zn^{+2}$  es necesario optimizar una serie de parámetros del método colorimétrico. En este caso se toma como referencia el estudio de determinación de metales de Sabel et al, 2010,<sup>15</sup> en el que se utilizaba 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformazilbenceno (Zincón) como agente complejante, ya que ha sido reconocido como un buen reactivo colorimétrico para la detección de iones  $Zn^{+2}$  (Figura 6). Atendiendo a esto, se preparó una disolución 1.6 mM de Zincón a partir de 43,5 mg de Zincón disueltos en 1 mL de NaOH 1M y, finalmente, se llevaron a 50 mL con agua destilada. La disolución torna a un color naranja oscuro, por lo que se guarda en un lugar oscuro para evitar la degradación por la luz. Para que la complejación sea eficaz se precisa un pH=9,0, el cual se alcanza con una disolución reguladora de ácido bórico 0,511M y NaOH 0,228M.



**Figura 6:** Estructura del Zincón libre y complejoado con el  $Zn^{+2}$ .<sup>15</sup>

Para comenzar con el estudio de absorción, primero se realizó un espectro de absorción (Figura 7) en todo el rango visible para el Zincón y para el complejo Zn-Zincón, con una

$[Zn^{+2}] = 3 \text{ mg/L}$ , con el fin de conocer el máximo de longitud de onda al cuál se llevarían a cabo todas las medidas.

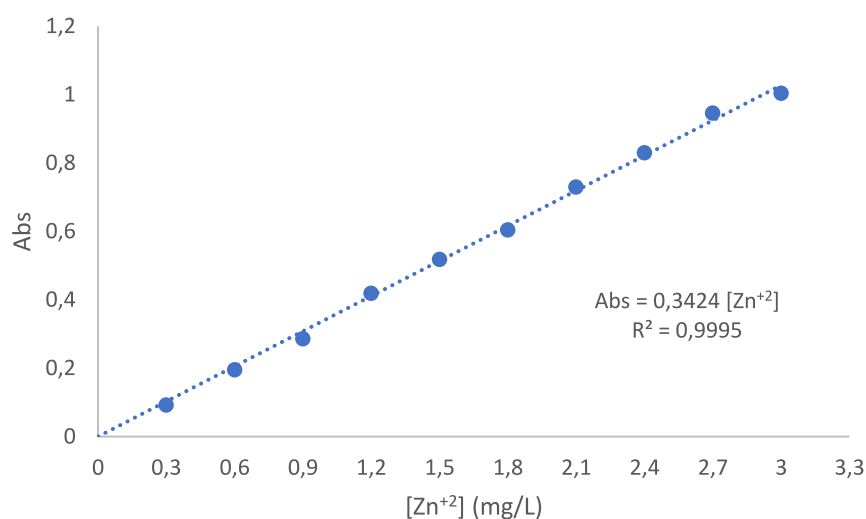


**Figura 7:** Espectro de absorción del Zincón (arriba). Espectro de absorción complejo Zn-Zincón (abajo).

Atendiendo a los gráficos anteriores (Figura 7), el gráfico de la izquierda corresponde al espectro de adsorción del Zincón en ausencia de  $Zn^{+2}$ , el cuál presenta un máximo de adsorción sobre los 490 nm y un color anaranjado. El gráfico de la derecha muestra el espectro de absorción del complejo Zn-Zincón, en el que se observa que el máximo se ha desplazado a la derecha y se encuentra sobre 620 nm, en este caso la disolución vira a un color azulado propio de la región visible en la que se encuentra el máximo. Se concluye que todas las medidas para la determinación del catión  $Zn^{+2}$  se realizarán a

dicha longitud de onda, ya que de esta manera trabajando a la longitud de onda del máximo de adsorción se minimizan los errores.

Para la determinación del Zn se siguieron las directrices del artículo de Sabel et al <sup>15</sup>, no llegando a obtener un rango lineal adecuado en el calibrado. Por lo que se modificaron las proporciones y, finalmente, se usó el doble de agente complejante que aparece en el artículo de referencia, de 0,2 a 0,4 mL de Zincón, 1 mL de tampón y volúmenes crecientes de Zn<sup>+2</sup>. El hecho de doblar la cantidad de agente complejante tiene como propósito obtener un rango lineal en un intervalo mayor (Figura 8).



**Figura 8:** Calibrado para volúmenes variables de Zn<sup>+2</sup>.

Se observa una buena relación lineal, a pesar de que, con respecto al procedimiento que se describe en el artículo que se ha citado anteriormente, se haya necesitado aumentar la cantidad de Zincón para conseguir una buena complejación y lograr ese rango lineal que alcanza un valor de absorbancia próximo a la unidad. El rango lineal del calibrado se presenta en un intervalo de concentraciones de 0,3 mg/L hasta 3 mg/L.

### 3.2. Influencia del pH

Para analizar el estudio del efecto del pH en el proceso de adsorción, en matraces Erlenmeyer de 50 mL, se ponen en contacto una cantidad de 0,1 g del alga de estudio y 50 mL de una disolución 125 mg/L de Zn<sup>+2</sup>. Las medidas obtenidas para cada alga se ajustan dependiendo del pH necesario con unas disoluciones de HCl de 1M, 0,1M y 0,01M, o de NaOH 0,1M y 0,01; consiguiendo valores de pH en un rango de 1 a 7.

Una vez obtenido el pH indicado para cada matraz, estos se sitúan en un agitador orbital con el fin de obtener el equilibrio a dicho pH. Cada 10 minutos se realizaban de nuevo

medidas de pH, puesto que era necesario añadir cantidades de sosa o ácido para mantener el pH en los valores deseados. Es preciso comentar que el control de pH se realizó con un electrodo de vidrio combinado con referencia de Ag | AgCl | y como electrolito de referencia una disolución de KCl 3M.

Una vez que el pH se estabiliza se extraen los volúmenes necesarios para realizar las medidas espectrofotométricas para la determinación del catión Zn. Además, se tiene en cuenta la cinética del alga de estudio para asegurar que el alga ha alcanzado el equilibrio.

### 3.3. Estudios cinéticos.

Para comenzar con la cinética se prepararon 100 mL de una disolución de 125 mg/L. A continuación, se pone en contacto con una cantidad de alga del orden de 0,25 mg.

El sistema se somete a agitación constante y se trabaja a un pH alrededor de 5 para el alga *Laminaria ochroleuca* y alrededor de 4 para el alga *Bifurcaria bifurcata*. Estos valores de pH son los considerados adecuados de acuerdo con el análisis de los datos experimentales obtenidos en el estudio de la influencia del pH. El pH fue controlado durante todo el proceso mediante un electrodo de vidrio introducido en la disolución.

Al principio se empiezan a tomar medidas cada 5 minutos, ya que a pocos minutos de empezar la cinética es cuando más varía la concentración de Zn (II). Una vez que la concentración cambia con mayor lentitud se recogen alícuotas cada 10 min. Se sacan diferentes volúmenes de extracción a lo largo de la cinética para que, una vez se realizara la medida en el espectrofotómetro, el valor quedara dentro del rango lineal del calibrado.

### 3.4. Efecto de la concentración.

En el caso de la influencia de la concentración, se siguieron dos procesos distintos.

Por un lado, la forma habitual de hacer las isotermas, variando la concentración de las distintas disoluciones, consiguiendo concentraciones de Zn<sup>+2</sup> (12 mg/L, 30 mg/L, 60 mg/L, 90 mg/L, 120 mg/L, 150 mg/L y 300 mg/L). Estas mezclas se consiguen por dilución a partir de la disolución de 300 mg/L, se realizaron en matraces aforados y se llevaron a un volumen final de 50 mL. De cada una de estas disoluciones se toman 50 mL y se ponen en contacto con una masa fija de 0,1g de alga. De nuevo, cada uno de estos matraces se colocan en el agitador orbital y, teniendo en cuenta el tiempo obtenido en las cinéticas de adsorción, se espera a que las disoluciones alcancen el equilibrio.

Por otro lado, se puso a prueba un nuevo procedimiento que consiste en dejar fija la concentración de Zn (II) e ir variando la masa del alga. En este caso la disolución de Zn<sup>+2</sup> utilizada era de una concentración fija de 300 mg/L, y para conocer la masa necesaria para observar la variación de la cantidad adsorbida durante este proceso se hizo un cálculo estimado mediante los datos de la concentración de Zn (II) y de las cantidades adsorbidas obtenidos en las isotermas anteriores para la concentración de 300 mg/L (Ec. 19).

$$m_{alga} = \frac{\left(300 \frac{mg}{L} - [Zn]^{+2}\right) \cdot 0,05}{q_{abs}} \quad (Ec. 19)$$

El proceso a seguir una vez se calculan las masas es el mismo que en el caso anterior, se pesa el alga y se pone en contacto con 50 mL de la disolución de 300 mg/L de Zn<sup>+2</sup>, se lleva al agitador y se espera a que las disoluciones alcancen el equilibrio.

Una vez pasado el período de tiempo correspondiente a cada alga, se retiran del agitador y se toman las alícuotas necesarias para proceder a la lectura de las medidas espectrofotométricas.

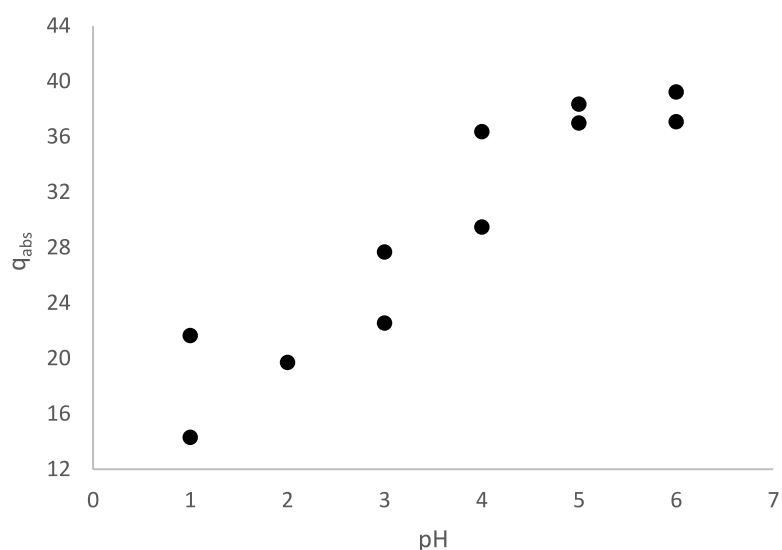
#### **4. RESULTADOS.**

##### **4.1. Estudio de la influencia de pH.**

El fin de este estudio era determinar el rango de pH adecuado para la máxima adsorción del adsorbato. Esto va a depender de los sitios activos que posea cada alga utilizada, lo cual viene fijado por la química de la pared celular.

En el rango escogido y con los valores obtenidos de absorbancia se calcularon las concentraciones finales de Zn<sup>+2</sup> en el medio mediante la ecuación de la recta del calibrado y teniendo en cuenta el factor de dilución de cada medida.

- ***Laminaria ochroleuca***



**Figura 9:** Representación del estudio por duplicado de la cantidad adsorbida de  $Zn^{+2}$  frente al pH para el alga *Laminaria ochroleuca*.

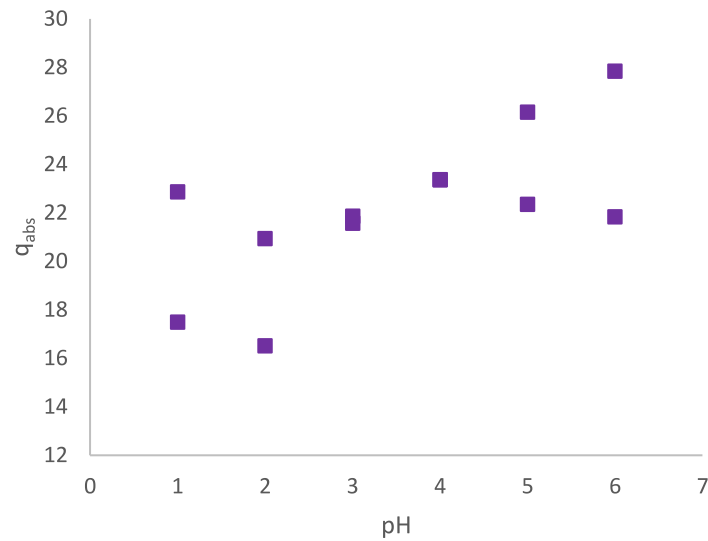
El estudio de pH para el alga *Laminaria ochroleuca* (Figura 9) manifiesta que el pH óptimo al que se debe realizar el proceso de adsorción se encuentra entre 4-5.

Para  $pH < 4$  la adsorción es baja, pero no nula, esto podría deberse principalmente a los grupos ácido sulfónico que presentan los fucoidanos de las algas pardas. Estos ácidos comienzan a desprotonarse a pH entre 1.0-2.5<sup>16</sup>, generando vacantes para los cationes zinc y posibilitando su adsorción. Este polisacárido aparece a menor porcentaje que el alginato, componente principal de las algas pardas, y por ello, la adsorción a pH bajos es baja.

A partir de  $pH = 4$ , se incrementa la capacidad de adsorción, debido a que los ácidos carboxílicos presentes en el alginato comienzan a desprotonarse. Esta desprotonación ocurre a un pKa entre 3,0-3,5<sup>17</sup> y es más significativa, puesto que, los alginatos son componentes abundantes en la pared celular de estas algas y los principales responsables de la adsorción a pH intermedios. La pérdida de protones a medida que aumenta el pH da lugar a la aparición de equilibrios competitivos entre los cationes  $Zn^{+2}$  y los propios protones. Las vacantes son cada vez más, favoreciendo así el equilibrio de adsorción en la superficie del alga.

Finalmente, cuando se llega a un pH 5 se observa como el valor de la cantidad adsorbida se estabiliza, esto ocurre por consecuencia de que todas las vacantes accesibles para el catión  $Zn^{+2}$  han sido ocupadas.

- ***Bifurcaria bifurcata***



**Figura 10:** Representación del estudio por duplicado de la cantidad adsorbida de  $Zn^{+2}$  frente al pH para el alga *Bifurcaria bifurcata*.

En el caso del alga *Bifurcaria bifurcata*, se observa (Figura 10) que la cantidad adsorbida final es algo menor que en el caso anterior con el alga *Laminaria ochroleuca* (Figura 9).

A pesar de que se observa que los puntos están más dispersos, se opta por realizar el proceso de adsorción también a un pH próximo a 5.

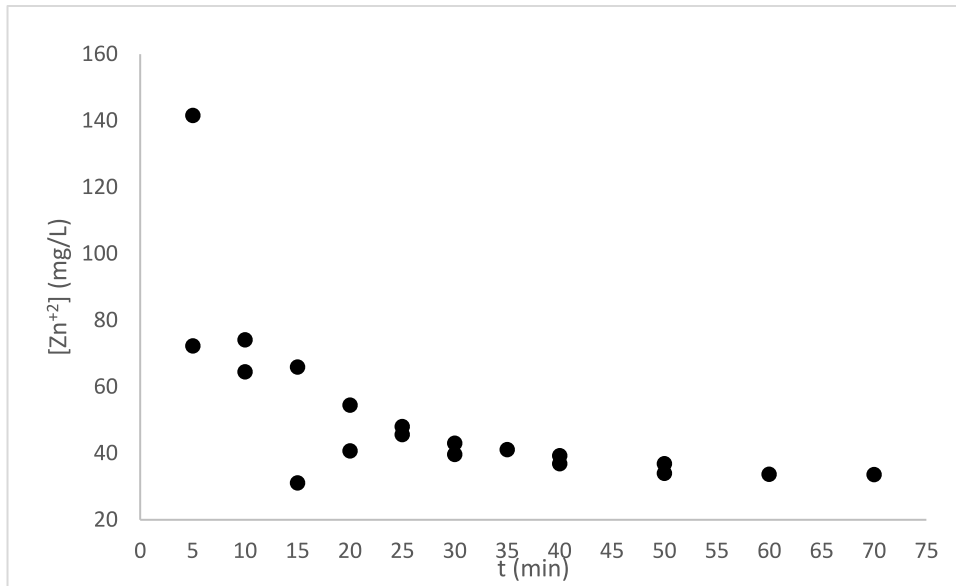
En este caso se observan discordancias entre los valores de la cantidad adsorbida a pH bajos y a pH altos. Lo que si se puede destacar es que a pH altos ocurre también esta “estabilización” de los valores de la cantidad adsorbida, entendiéndose así de nuevo, que todos los sitios activos del alga *Bifurcaria bifurcata* han sido saturados.

#### 4.2. Estudios cinéticos.

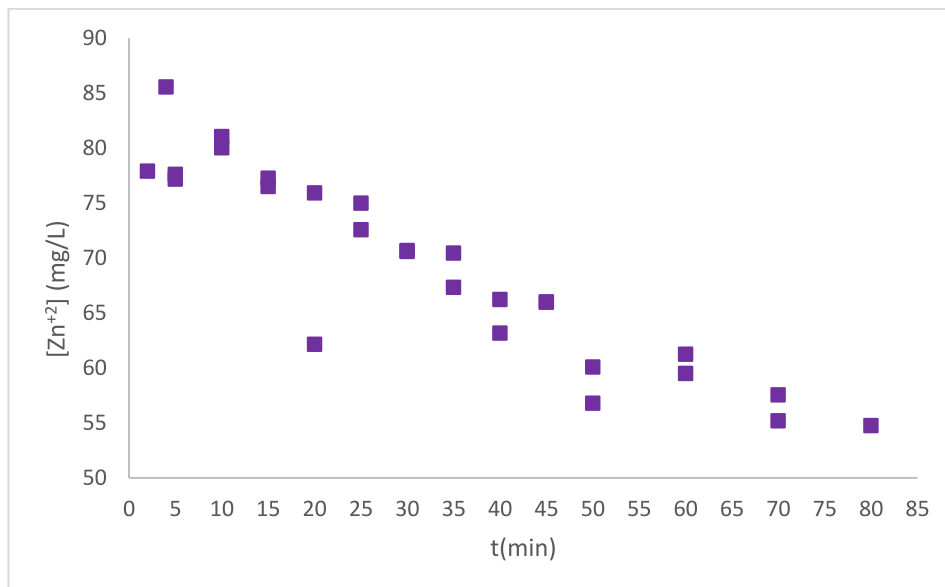
La cantidad adsorbida depende del tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato, este tiempo, a su vez, viene dado por la naturaleza de las especies implicadas en el proyecto.

El fin de estos estudios cinéticos es encontrar el tiempo de equilibrio para ambas algas pardas, así como una aproximación del valor de la cantidad máxima adsorbida por dichas algas a una concentración de 125 mg/L de  $Zn^{+2}$ .





**Figura 11:** Representación del estudio cinético, realizado por duplicado, para el alga *Laminaria ochroleuca* a concentración inicial de 125 mg/L de  $Zn^{+2}$ , pH~5 y  $T^a$  ambiente.

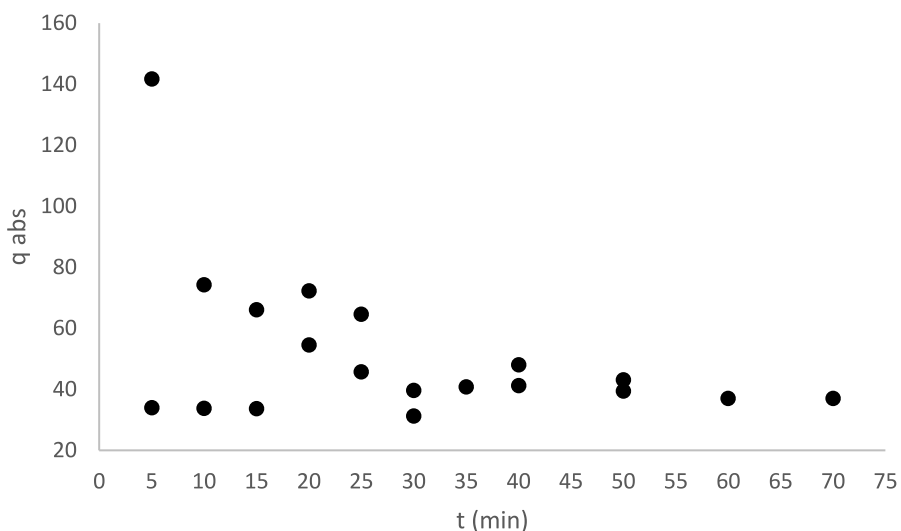


**Figura 12:** Representación del estudio cinético, realizado por duplicado, para el alga *Bifurcaria bifurcata* a concentración inicial de 125 mg/L de  $Zn^{+2}$ , pH~4 y  $T^a$  ambiente.

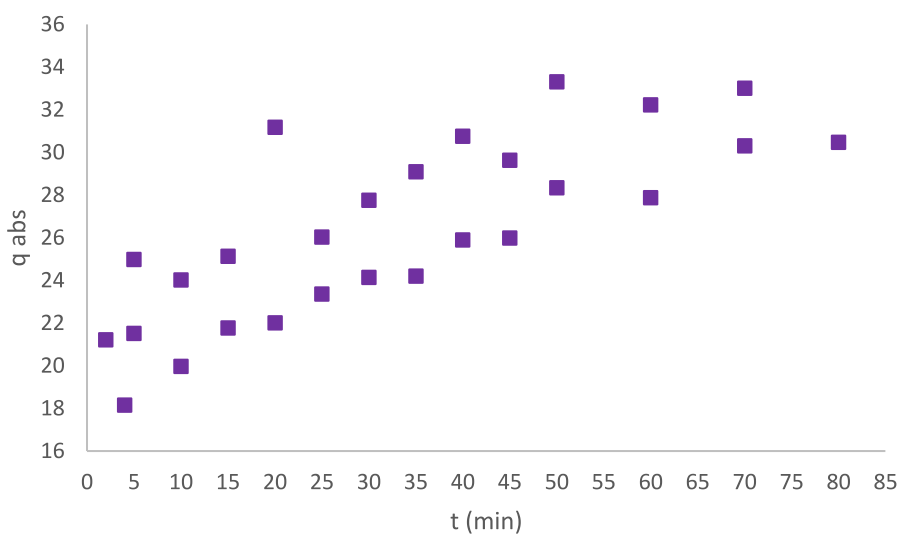
Observando ambas representaciones (Fig. 11 y Fig. 12) se puede deducir que los tiempos del proceso de adsorción en ambas algas son relativamente cortos. Para el alga *Bifurcaria bifurcata*, se ha observado como la dispersión de los puntos es menor a partir de los 50 minutos, por lo que se ha decidido tomar ese dato como el tiempo al cual se alcanza el equilibrio. En el caso del alga *Laminaria ochroleuca*, el gráfico obtenido es bastante más representativo y se puede ver que el equilibrio se alcanza a los 25 minutos.

Con todo esto, explicamos lo dicho anteriormente, ya que lo que ocurre en la reacción entre alga y disolución de  $Zn^{+2}$  es un equilibrio de desprotonación bastante rápido, donde

al principio existen varias vacantes que serán ocupadas por los cationes metálicos, lo que da lugar a que la adsorción aumente a los primeros minutos de la reacción y luego, quede estabilizada, es decir, todas las vacantes ocupadas (Fig. 13 y 14).



**Figura 13:** Representación de la cantidad adsorbida de Zn<sup>n+2</sup> para el alga *Laminaria ochroleuca* frente al tiempo, a concentración inicial de 125 mg/L de Zn<sup>n+2</sup>, pH~5 y T<sup>a</sup> ambiente. Estudio realizado por duplicado.

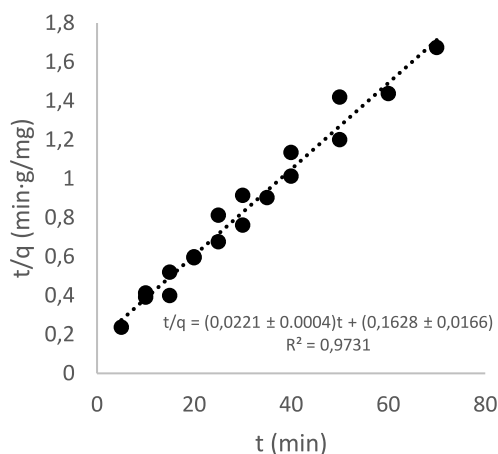


**Figura 14:** Representación de la cantidad adsorbida de Zn<sup>n+2</sup> para el alga *Bifurcaria bifurcata* frente al tiempo, a concentración inicial de 125 mg/L de Zn<sup>n+2</sup>, pH~4 y T<sup>a</sup> ambiente. Estudio realizado por duplicado.

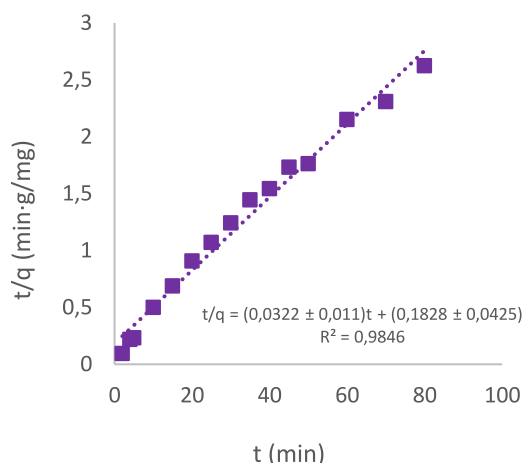
Se puede concluir que para el alga *Laminaria ochroleuca* la cantidad adsorbida de equilibrio es de aproximadamente 42 mg/g para una disolución de 125 mg/L de Zn (II).

En lo referente a los estudios cinéticos para el alga *Bifurcaria bifurcata* se obtiene una dispersión notable de los datos, por lo que, observando la gráfica, no se puede dar un valor aproximado correcto de la cantidad adsorbida en el equilibrio.

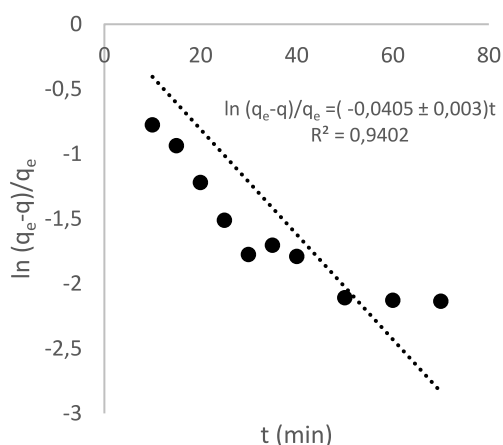
Además, se han realizado ajustes lineales siguiendo los diferentes modelos citados en el apartado 2.2, con el fin de obtener los valores de la cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ) y la constante de adsorción para cada modelo.



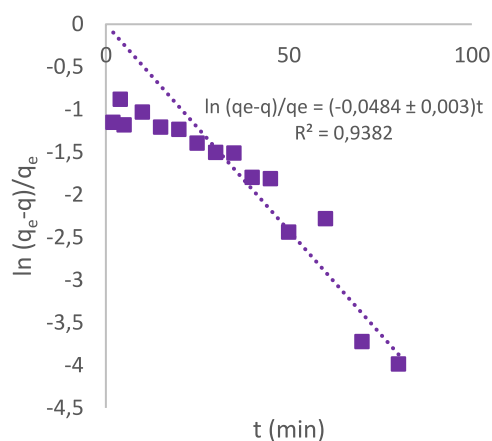
**Figura 15:** Representación del modelo de pseudo-segundo orden para el alga *Laminaria ochroleuca*.



**Figura 16:** Representación del modelo de pseudo-segundo orden para el alga *Bifurcaria bifurcata*.



**Figura 17:** Representación del modelo de pseudo-primer orden para el alga *Laminaria ochroleuca*.



**Figura 18:** Representación del modelo de pseudo-primer orden para el alga *Bifurcaria bifurcata*.

Finalmente, tras observar los datos obtenidos para los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (Figuras 15, 16, 17 y 18), se puede concluir los estudios cinéticos para ambas algas siguen el modelo de pseudo-segundo orden y es posible calcular los valores de  $q_e$  y  $k_2$  para cada alga (Tabla 1).

**Tabla 1:** Datos de ajuste lineal de pseudo-segundo orden.

<i>Laminaria ochroleuca</i>			
$q_e$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$
41,8	47,4	0,003	0,9969
<i>Bifurcaria bifurcata</i>			
$q_e$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$
33,0	31,1	0,006	0,9846

Los valores calculados para la  $q_e$  son semejantes a los obtenidos visualmente en las gráficas, por lo que se puede decir que el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta bien a los datos de las cinéticas para estas algas.

#### 4.3. Efecto de la concentración.

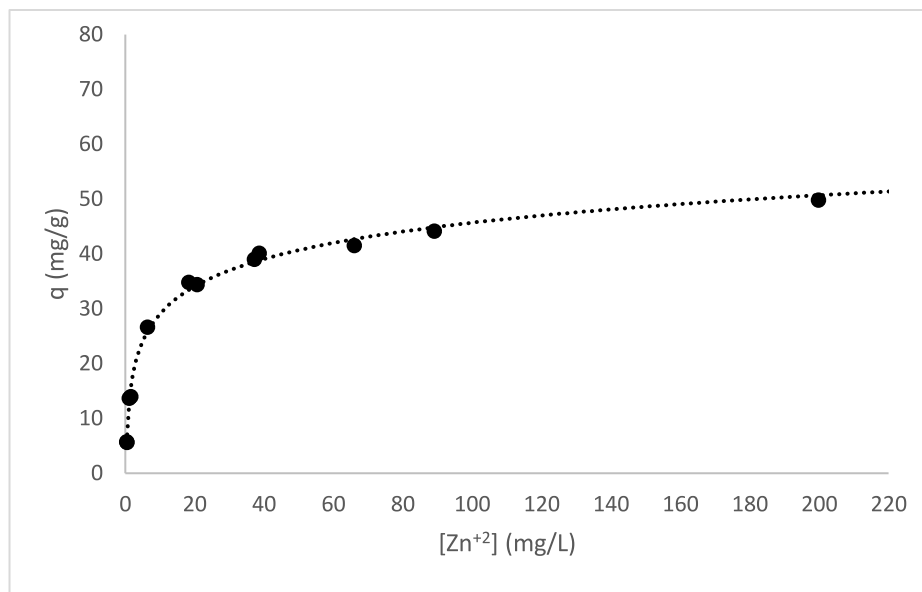
##### ➤ Isotermas de adsorción variando la concentración de la disolución

Se realiza un estudio de equilibrio de adsorción, es decir, se observa como varía la capacidad de adsorción en cada alga con la concentración de  $Zn^{+2}$ . Este estudio se lleva a cabo a temperatura constante, además de en las condiciones óptimas de pH y tiempo de contacto, obtenidas para cada alga en los apartados anteriores. Para este estudio las concentraciones de  $Zn^{+2}$  determinadas se consiguen con una masa fija de alga y con concentraciones variables de la disolución de  $Zn^{+2}$ .

El análisis de los resultados se realiza mediante el modelo de Langmuir, que además genera información sobre la afinidad de adsorbente y adsorbato.

- ***Laminaria ochroleuca***

Para el alga *Laminaria ochroleuca* se obtuvieron los resultados de la Figura 19, los datos corresponden a una representación no lineal, donde la cantidad adsorbida ( $q$ ) aumenta de forma más o menos lineal a concentraciones bajas de  $Zn^{+2}$ . Sin embargo, a medida que va aumentando la concentración de  $Zn^{+2}$  se observa como la tendencia de aumento disminuye al alcanzar un valor máximo. Este valor máximo equivale a la saturación máxima del alga con la que se trabaja y se conoce como  $q_{m\acute{a}x}$ .



**Figura 19:** Isoterma de adsorción para el alga *Laminaria ochroleuca* a temperatura constante y pH~5.

Para esta alga se obtiene un ajuste no lineal bastante bueno. Al hacer por duplicado las medidas vemos como unas se superponen sobre las otras, por lo que el ajuste es semejante y apenas se observan diferencias. La pendiente de la zona lineal de la representación depende de la  $K_{ads}$ , lo que equivale a que, a mayor pendiente, mayor afinidad entre catión y alga, independientemente de la capacidad de adsorción.

**Tabla 2:** Datos isoterma de adsorción de *Laminaria ochroleuca*. Fig 19.

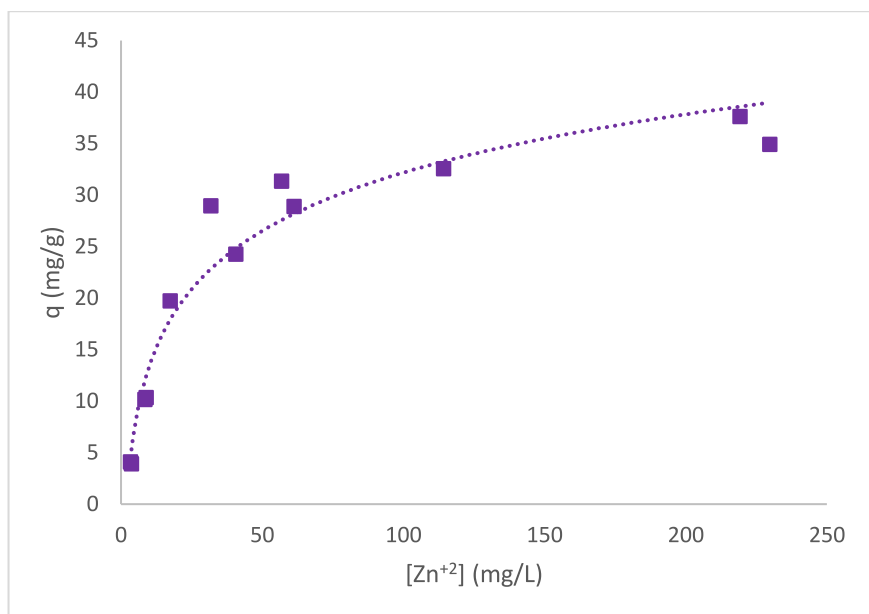
Ajuste no lineal		
$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	$K_{ads}$	$R^2$
$44,9 \pm 1,5$	$0,256 \pm 0,048$	0,9711

Los datos observados en la Tabla 2 nos dan una idea de que la isoterma descrita en la Figura 19 es buena ya que la  $q_{m\acute{a}x}$  coincide. Los errores que puedan aparecer son debidos al proceso experimental, pero como se observa son bajos.

- ***Bifurcaria bifurcata***

Con relación al alga *Bifurcaria bifurcata* se realizó el mismo estudio (Figura 20) que con la anterior alga, a temperatura constante pero con las condiciones adecuadas para este alga con respecto al tiempo de contacto y al pH. El tiempo estudiado necesario para alcanzar el equilibrio era sobre 50 minutos, pero se realizó el experimento durante 2

horas para asegurarse de que se conseguía alcanzar el equilibrio. En el caso del pH, se tomaron las medidas a un pH próximo a 5.



**Figura 20:** Isoterma de adsorción para el alga *Bifurcaria bifurcata* a temperatura constante y pH~4-5.

En este caso, se obtiene también una buena isoterma de Langmuir a pesar de que los datos estén más dispersos que en el caso anterior. Probablemente esta dispersión sea debida a errores experimentales que se pudieron cometer durante el proceso de medida.

**Tabla 3:** Datos isoterma de adsorción de *Bifurcaria bifurcata*. Fig 20.

Ajuste no lineal		
$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$K_{\text{ads}}$	$R^2$
$40,0 \pm 1,8$	$0,048 \pm 0,008$	0,9677

Para esta alga los datos observados en la Tabla 3 también concuerdan con lo observado en la gráfica de la Figura 19 ya que la  $q_{\text{máx}}$  vuelve a coincidir. Al igual que en el caso anterior, los errores que puedan apreciar son debidos al proceso experimental, pero vuelven a ser pequeños. Además, si se comparan los valores con los obtenidos para la *Laminaria ochroleuca*, se observa como la  $q_{\text{máx}}$  es ligeramente inferior y el valor de  $K_{\text{ads}}$  es significativamente más bajo, esto sugiere que el alga *Bifurcaria bifurcata* tendría una menor afinidad por el Zn (II).

➤ **Isotermas de adsorción variando la masa de alga.**

A mayores, en este trabajo, se desarrolló un estudio de isotermas de adsorción que consiste en mantener fija una concentración de  $Zn^{+2}$  e ir variando las masas iniciales del alga. Esta modificación del procedimiento se hace con el fin de comparar si los resultados obtenidos se pueden comparar a los conseguidos en el proceso habitual del estudio de las isotermas, pero de una manera más sencilla, puesto que, en un principio solo se tendría que preparar una disolución de  $Zn^{+2}$  con una concentración fija y diferentes cantidades de biomasa.

El análisis de los resultados obtenidos se sigue realizando mediante el modelo no lineal de Langmuir.

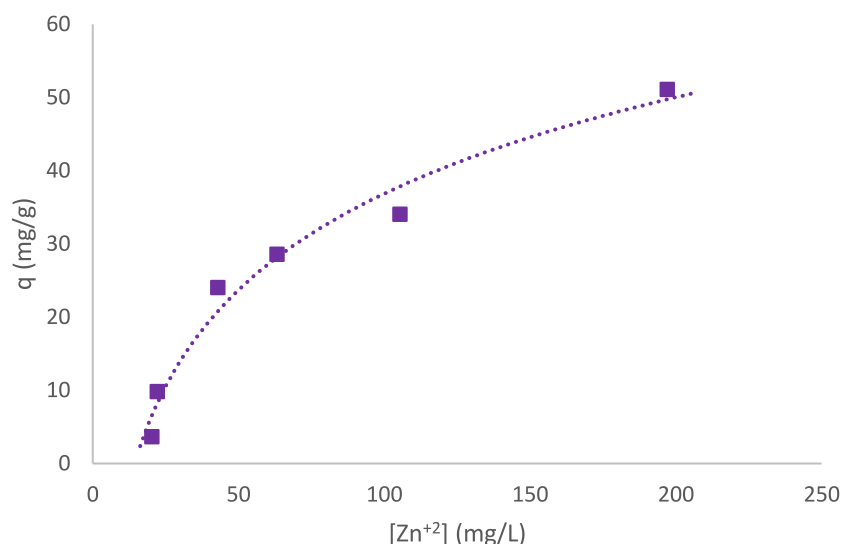
- ***Bifurcaria bifurcata***

Se comenzó haciendo la prueba para el alga *Bifurcaria bifurcata*.

Una vez calculadas las masas necesarias (Tabla 4) y realizado las diluciones oportunas para las mediciones de absorbancia en el espectrofotómetro se obtiene la siguiente isoterma (Figura 21).

**Tabla 4:** Datos de masas pesadas para la disolución de Zn (II) de 300 mg/L para el alga *Bifurcaria bifurcata*

Disolución de 300 mg/L
Masa pesada (g)
3,8025
1,4094
0,5345
0,4136
0,2854
0,1006



**Figura 21:** Isoterma de adsorción para el alga *Bifurcaria bifurcata* a temperatura constante y pH~4-5 variando la cantidad de alga a una concentración fija de 300 mg/L de disolución Zn<sup>2+</sup>.

**Tabla 5:** Datos isoterma de adsorción de *Bifurcaria bifurcata*. Fig. 21

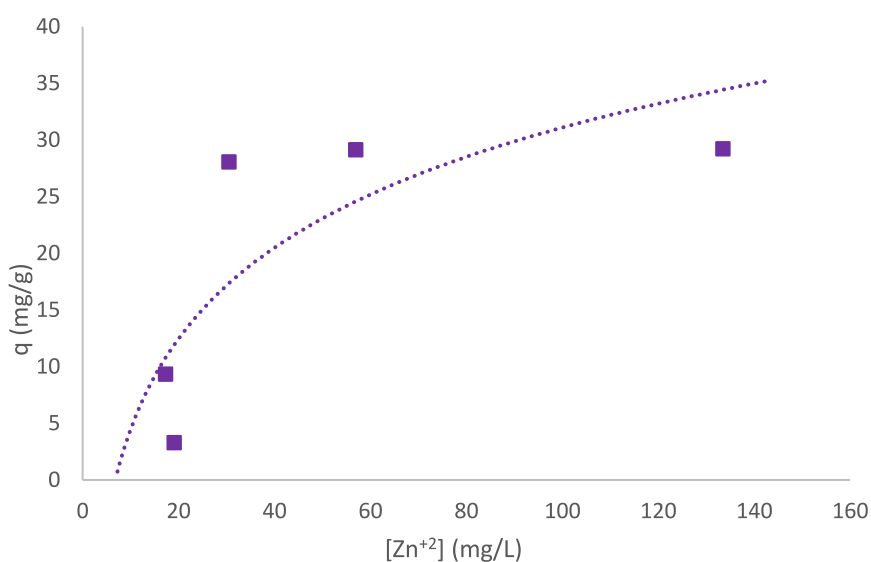
Ajuste no lineal		
q <sub>máx</sub> (mg/g)	K <sub>ads</sub>	R <sup>2</sup>
52,3 ± 5,1	0,050 ± 0,017	0,9380

Como los datos de la cantidad adsorbida a concentraciones bajas de Zn (II) salían desplazados hacia la derecha de la gráfica (Figura 21) se decide hacer dos disoluciones, una de 300 mg/L para masas más pequeñas de alga y otra de 100 mg/L para masas de alga más grandes (Tabla 6), y se repite la isoterma (Figura 22). El desplazamiento hacia la derecha de la gráfica de los primeros puntos se puede deber a las grandes cantidades de biomasa que se toman en este proceso, que hacen que interfiera con la medida del Zn (II).



**Tabla 6:** Datos de masas pesadas para las disoluciones de Zn (II) de 300 mg/L y 100 mg/L para el alga *Bifurcaria bifurcata*

Disolución de 300 mg/L	Disolución de 100 mg/L
Masa pesada (g)	Masa pesada (g)
0,4170	1,2352
0,2851	0,4429
0,1006	0,1239



**Figura 22:** Isoterma de adsorción para el alga *Bifurcaria bifurcata* a temperatura constante y pH~4-5 variando la cantidad de alga con concentraciones fijas de 100 y 300 mg/L de disolución  $Zn^{+2}$ .

**Tabla 7:** Datos isoterma de adsorción de *Bifurcaria bifurcata* Fig 22.

Ajuste no lineal		
$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	$K_{ads}$	$R^2$
$42,6 \pm 20,2$	$0,024 \pm 0,027$	0,6104

En este caso se sigue observando ese desplazamiento (Figura 22), pero a concentraciones bastante más bajas que en el primer caso (Figura 21). Por otro lado, cabe destacar que la  $q_{m\acute{a}x}$  también es menor (Tabla 7), pero mucho más cercana al valor obtenido en las isotermas realizadas con el procedimiento habitual (Tabla 3). Por lo

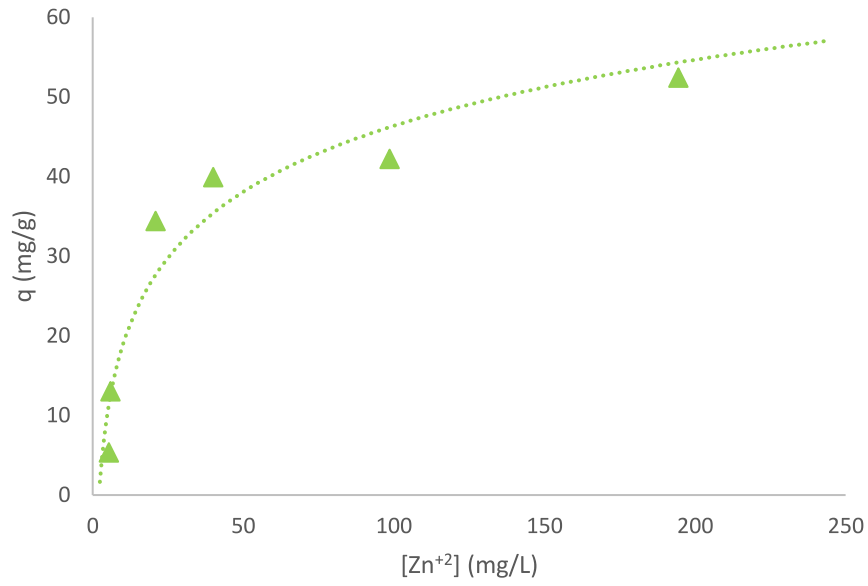
tanto, se considera que este procedimiento realizado con dos disoluciones diferentes, una para concentraciones más bajas y otra para concentraciones más altas, da datos más útiles y semejantes a los obtenidos por el otro método. Sin embargo, el error en la  $q_{\text{máx}}$  es algo elevado, ya que los puntos están más dispersos y no describen tan bien la isoterma de Langmuir.

- ***Laminaria ochroleuca***

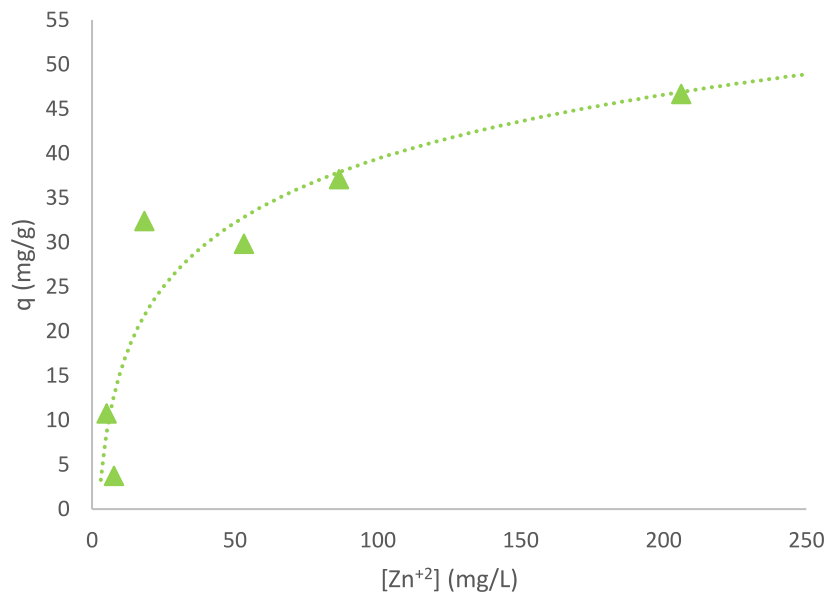
Teniendo en cuenta el procedimiento llevado a cabo en el apartado anterior, para el alga *Laminaria ochroleuca* ya se realiza el procedimiento de la isoterma con las dos disoluciones de 100 y 300 mg/L y las masas de alga correspondientes (Tabla 8). En un primer momento se obtienen los datos de la Figura 23, pero las disoluciones se veían muy turbias, por lo que se procedió a centrifugar las muestras y tomar medidas de nuevo (Figura 24).

**Tabla 8:** Datos de masas pesadas para las disoluciones de Zn (II) de 300 mg/L y 100 mg/L para el alga *Laminaria ochroleuca*. Datos para estudio sin centrifugar y con centrifugado

Disolución de 300 mg/L	Disolución de 100 mg/L
Masa pesada (g)	Masa pesada (g)
0,3256	0,8779
0,2384	0,3608
0,1006	0,1149
0,4135	1,2342
0,2876	0,4411
0,1005	0,1261



**Figura 23:** Isoterma de adsorción para el alga *Laminaria ochroleuca* a temperatura constante y pH-4-5 variando la cantidad de alga a unas concentraciones fijas de 100 y 300 mg/L de disolución Zn<sup>+2</sup>.



**Figura 24:** Isoterma de adsorción para muestras centrifugadas del alga *Laminaria ochroleuca* a temperatura constante y pH-4-5 variando la cantidad de alga a unas concentraciones fijas de 100 y 300 mg/L de disolución Zn<sup>+2</sup>.

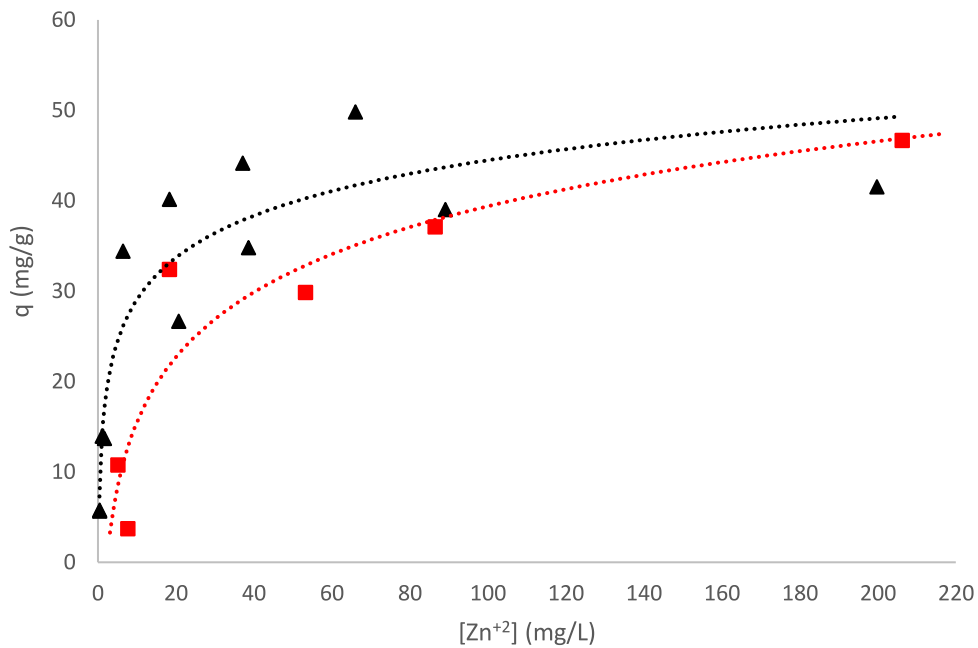
**Tabla 9:** Datos isoterma de adsorción de *Laminaria ochroleuca*. Fig 23 y 24.

Ajuste no lineal			
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$K_{\text{ads}}$	$R^2$
<b>Sin centrifugado</b>	$55,9 \pm 5,5$	$0,053 \pm 0,018$	0,9380
<b>Centrifugado</b>	$48,9 \pm 8,5$	$0,045 \pm 0,027$	0,8366

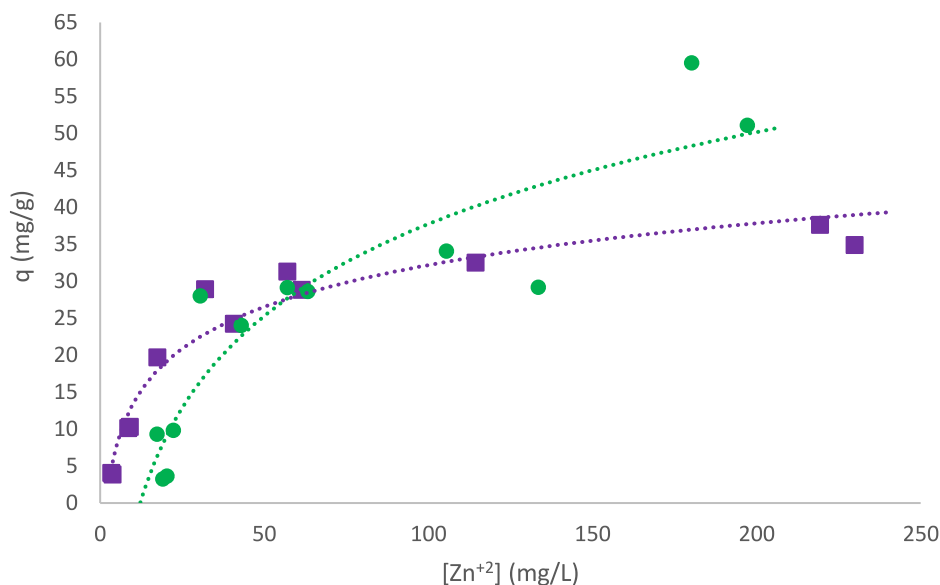
Para esta alga los datos de  $q_{\text{máx}}$  y  $K_{\text{ads}}$  no se corresponden con los obtenidos por el otro método, ya que son bastante más elevados. Esto seguramente sea por un error en la medida de absorbancia debido a la turbidez aun presente después del centrifugado.

➤ **Comparación de isotermas por ambos métodos.**

Por último, se puede hacer una comparación de las diferentes gráficas para ambas algas



**Figura 25:** Isotermas de adsorción para el alga *Laminaria ochroleuca* con variación en el volumen de disolución (negra) y con variación en la cantidad de masa (roja).



**Figura 26:** Isotermas de adsorción para el alga *Bifurcaria bifurcata* con variación en el volumen de disolución (violeta) y con variación en la cantidad de masa (verde).

Observando las gráficas anteriores se puede destacar que las isotermas obtenidas por ambos estudios para el alga *Laminaria ochroleuca* (Fig. 25) son comparables.

Por otro lado, en ambos gráficos se observa un desplazamiento, mucho más notable en el caso del alga *Bifurcaria bifurcata*, de los puntos obtenidos por el método de estudio de isotermas variando la masa del alga a las concentraciones más bajas. Este desplazamiento puede ser debido a varios factores, los más destacables son: que ambas algas presenten  $Zn^{+2}$  inicialmente o que las diluciones realizadas a la hora de medir con el espectrofotómetro no hayan sido las adecuadas. A esto podemos sumarle lo dicho anteriormente para el alga *Laminaria ochroleuca*, que al presentar turbidez la medida por colorimetría en el espectrofotómetro no es la adecuada.

Se hizo un estudio a parte para saber si las algas contienen  $Zn^{+2}$  inicialmente. Para ello, se pesaron unas cantidades de alga (Tabla 10) y se pusieron en contacto con 50 mL de agua, a continuación, se les realizó el mismo procedimiento que en los estudios anteriores y se midió la absorbancia. Se obtuvo que, efectivamente, contenían cierta cantidad de  $Zn^{+2}$  notable a cantidades muy elevadas de biomasa y no tan llamativa a cantidades bajas (Tabla 10). De ahí se explica que el desplazamiento sea más pronunciado a elevadas cantidades de biomasa, es decir, a concentraciones más bajas de  $Zn^{+2}$ , porque a la adsorción se le suma la cantidad de  $Zn^{+2}$  ya existente en el alga. Esto no ocurre en el otro método de estudio de isotermas ya que la cantidad de biomasa

es baja y fija, por lo que la cantidad de  $Zn^{+2}$  presente es despreciable y no causa grandes variaciones en los resultados.

**Tabla 10:** Datos de contenido en  $Zn^{+2}$  para el alga *Laminaria ochroleuca*

Masa de alga (g)	[ $Zn^{+2}$ ] (mg/L)
1,2352	12,091
0,4412	4,030
0,1003	0,657

## 5. CONCLUSIONES

Se ha logrado realizar la determinación del catión Zn (II) mediante el método colorimétrico con el Zincón como agente complejante de manera concluyente.

Gracias a los estudios cinéticos realizados se ha determinado el tiempo que tarda en alcanzar el equilibrio cada alga, siendo de 25 minutos para el alga *Laminaria ochroleuca* y de 50 minutos para el alga *Bifurcaria bifurcata*. Se ha concluido que el modelo que mejor se ajusta a los datos obtenidos en las cinéticas de las dos algas es el modelo de ajuste lineal de pseudo-segundo orden. Con este ajuste se consiguió obtener los valores de la cantidad adsorbida de Zn (II) en equilibrio ( $q_e$ ), 47,4 mg/g para *Laminaria ochroleuca* y 31,1 mg/g para *Bifurcaria bifurcata*; y la constante de adsorción de pseudo-segundo orden ( $k_2$ ), 0,003 g/mg·min y 0,006 g/mg·min para *Laminaria ochroleuca* y *Bifurcaria bifurcata*, respectivamente.

Con el estudio de la influencia de pH se determinó el rango óptimo en el que se debe desenvolver la adsorción. Para ambas algas el rango fue de entre pH 4-5, siendo para la *Laminaria ochroleuca* un pH próximo a 5 y para la *Bifurcaria bifurcata* pH < 5.

En el caso del estudio de las isotermas de adsorción se realizaron mediante dos métodos. Mediante el procedimiento habitual, seguido en el laboratorio, de una isoterma, es decir, variando la concentración de la disolución de Zn (II) empleada, se pudo concluir que se ajustaron bien al modelo de Langmuir, por lo que fue posible calcular los valores de la  $q_{m\acute{a}x}$  y la  $K_{ads}$  con sus respectivos errores, para cada alga. Por otro lado, para el método de la variación de la masa de alga, también se obtuvieron datos que se ajustaron relativamente al modelo de Langmuir, pero con la diferencia de que a valores elevados de masa de alga los datos de concentración de Zn (II) estaban muy desplazados a la derecha. Se pudo concluir que este desplazamiento es debido a que las algas contienen Zn, que a elevadas cantidades de biomasa interfieren en la medida, puesto que es notable esa concentración de Zn (II) inicial en el alga.

Por tanto, el método de adición de cantidades crecientes de algas a una disolución de concentración fija es adecuado cuando la dosis de alga es pequeña, pero a valores altos es necesario tener en cuenta la cantidad presente de forma natural en el adsorbato, ya que puede producir interferencias grandes, lo que da lugar a desplazamientos notables en los datos de la isoterma.

Finalmente, los resultados obtenidos manifiestan que ambas algas pardas son útiles como bioadsorbentes frente al catión Zn (II).

## CONCLUSIÓNS

Logrouse realizar a determinación de do catión Zn (II) mediante o método colorimétrico co Zinco como axente complexante de maneira concluínte.

Gracias aos estudos cinéticos realizados determinouse o tempo que tarda en alcanzar o equilibrio cada alga, sendo de 25 minutos para o alga *Laminaria ochroleuca* e de 50 minutos para o alga *Bifurcaria bifurcaria*. Concluíuse que o que o modelo que mellor se axusta aos datos obtidos nas cinéticas das dúas algas é o modelo de axuste lineal de pseudo-segundo orde. Con este axuste conseguíuse obter os valores da cantidade adsorbida de Zn (II) en equilibrio ( $q_e$ ), 47,4 mg/g para *Laminaria ochroleuca* e 31,1 mg/g para *Bifurcaria bifurcata*; e a constante de adsorción ( $k_2$ ) con valores de 0,003 g/mg·min e 0,006 g/mg·min para *Laminaria ochroleuca* e *Bifurcaria bifurcata*, respectivamente.

Co estudo da influencia do pH determinouse o rango óptimo no que se debe desenvolver a adsorción. Para ambas algas o rango foi de entre pH 4-5, sendo para a *Laminaria ochroleuca* dun pH próximo a 5 e para a *Bifurcaria bifurcata* pH < 5.

No caso do estudo das isotermas de adsorción realizáronse mediante dous métodos. Mediante o procedemento habitual, seguido no laboratorio, de unha isoterma, é dicir, variando a concentración da disolución de Zn(II) empregada, púidose concluír que se axustaron ben ao modelo de Langmuir, polo que foi posible calcular os valores de  $q_{abs}$  e a  $K_{ads}$  cos seus respectivos erros, para cada alga. Por outro lado, para o método da variación da masa de alga, tamén se obtiveron datos que se axustaron relativamente ao modelo de Langmuir, pero coa diferenza de que a valores elevados de masa de alga os datos de concentración de Zn (II) estaban moi desprazados á dereita. Púidose concluír que este desprazamento é debido a que as algas conteñen Zn, que a elevadas cantidades de biomasa interfiren na medida posto que é notable esa concentración de Zn (II) inicial no alga.

Polo tanto, o método de adición de cantidades crecentes de algas a unha disolución de concentración fixa é adecuado cando a dose de alga é pequena, pero a valores altos é necesario ter en conta a cantidade presente de forma natural no adsorbato, xa que pode producir interferencias grandes, o que da lugar a desprazamentos notables nos datos da isoterma.

Finalmente, os resultados obtidos manifestan que ambas algas pardas son útiles como bioadsorbentes fronte ao catión Zn (II).



## CONCLUSIONS

It has been possible to determine the Zn (II) cation by the colorimetric method with Zincon as a complexing agent conclusively.

Thanks to the kinetic studies carried out, the time it takes to reach equilibrium has been determined, being 25 minutes for the algae *Laminaria ochroleuca* and 50 minutes for the algae *Bifurcaria bifurcata*. It has been concluded that the model that best fits the data obtained in the kinetics of the two algae is the pseudo-second order linear fitting model. With this fitting it was possible to obtain the values of the adsorbed amount of Zn (II) in equilibrium ( $q_e$ ), 47.4 mg/g for *Laminaria ochroleuca* and 31.1 mg/g for *Bifurcaria bifurcata*; and the pseudo-second order adsorption constant ( $k_2$ ), 0.003 g/mg·min and 0.006 g/mg·min for *Laminaria ochroleuca* and *Bifurcaria bifurcata*, respectively.

With the study of the influence of pH, the optimal range in which adsorption should be developed was determined. For both algae the range was between pH 4-5, being for *Laminaria ochroleuca* a pH close to 5 and for *Bifurcaria bifurcata* pH smaller than 5.

In the case of the study of adsorption isotherms, two methods were performed using two procedures. By the usual procedure, followed in the laboratory, that is, by varying the concentration of the Zn (II) solution used, it could be concluded that they fit well to the Langmuir model, so it was possible to calculate the values of the  $q_{max}$  and the  $K_{ads}$  with their respective errors, for each algae. On the other hand, for the method of the variation of the mass of algae, data were also obtained that were relatively fitted to Langmuir's model, but with the difference that at high values of algae mass, the concentration data of Zn (II) were shifted to the right. It could be concluded that this displacement is due to the fact that the algae contain Zn, which at high amounts of biomass interfere with the measurement.

Therefore, the method of adding increasing amounts of algae to a fixed concentration solution is suitable when the algae dose is small, but at high values it is necessary to take into account the amount naturally present in the adsorbate, since it can produce large interferences, which results in noticeable shifts in the isothermal data.

Finally, the results obtained show that both brown algae are useful as bioadsorbents against the Zn (II) cation.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Cuizano N, Navarro A. *Biosorción de metales pesados por algas marinas: Posible solución a la contaminación a bajas concentraciones*. 2008;104 (2):120-125.
2. Ivan D, Rubio C, Adolfo R, et al. *Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión Treatments for Removal of Heavy Metals Commonly Found in Industrial Wastewater. A Review*. Revista Ingeniería y Región. 2015;13(1):73-90.
3. Lichtfouse Eric, Schwarzbauer Jan, Robert D (Environmental chemist). *Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*. Springer; 2005.
4. Carro LM, Diego De. *Eliminación de Mercurio de Efluentes Acuáticos Con Materiales de Bajo Coste: Proceso Combinado de Bioadsorción-Reducción*. (Tesis). UNIVERSIDADE DA CORUÑA; 2012.
5. Atkins PW, de Paula J. *Química física*. In: Sexta Edición.; 2008:861-862.
6. Mahmood Aljamali N, Baqi Aldujaili RA, Obaid Alfatlawi. Intisar. Physical and Chemical Adsorption and its Applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*. 2021;7(2):1-8.
7. Mudhoo A, Garg VK, Wang S. Removal of heavy metals by biosorption. *Environ Chem Lett*. 2012;10(2):109-117.
8. Davis TA, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res*. 2003;37(18):4311-4330.
9. Raven PH, Evert RF, Eichhorn SE. Protistas multicelulares: algas rojas, pardas y verdes. In: *Biología de Las Plantas*. Vol Tomo I. Reverté. ; 2015:270-278.
10. Lilian Sanchez T. E, Garza González MT, Almaguer Cantú V, Saéñz Tavera I del C, Liñán Montes A. *Estudio cinético e isoterma de adsorción de Ni (II) y Zn (II) utilizando biomasa del alga Chlorella sp. inmovilizada*. Ciencia UANL. 2008;XI(2):168-176.
11. Anatolievich Permaykov E. Experimental Methods Used for Studies of the Binding of Metal Cations. In: *Metalloproteomics*. John Wiley & Sons, Inc.; 2009:283-284.

12. King JC. Zinc: AnFIED essential but elusive nutrient. *American Journal of Clinical Nutrition*. 2011;94(2):679S-684S.
13. Pérez Dominguez JC, Higuera Cobos OF. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE ESPECIES CIANURADAS DE ORO, PLATA Y COBRE SOMETIDAS A CEMENTACIÓN CON ZINC Y ALUMINIO. *Scientia Et Technica*. 2008;. XIV(38):155-160.
14. Weber WJ, Morris JC. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 1963;89:31-59.
15. Säbel CE, Neureuther JM, Siemann S. A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon. *Anal Biochem*. 2010;397(2):218-226.
16. Sheng PX, Ting YP, Chen JP, Hong L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J Colloid Interface Sci*. 2004;275(1):131-141.
17. Rey-Castro C, Lodeiro P, Herrero R, Sastre de Vicente ME. Acid–Base Properties of Brown Seaweed Biomass Considered As a Donnan Gel. A Model Reflecting Electrostatic Effects and Chemical Heterogeneity. *Environ Sci Technol*. 2003;37(22):5159-5167.

## 7. CRONOGRAMA

MES		Búsqueda bibliográfica	Calibrado	Estudios cinéticos	Influencia de pH	Isotermas de Langmuir	Redacción
Febrero	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Marzo	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Abril	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Mayo	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Junio	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Julio	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Agosto	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Septiembre	1						
	2						
	3						