



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

EVALUACION DE ALGAS PARDAS (*Sargassum sp*) PARA LA
BIOADSORCIÓN DE IONES Cu^{2+} Y Ni^{2+} EN SOLUCION ACUOSA
(Modalidad: Investigación)

ENFRED RAFAEL RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2009

EVALUACION DE ALGAS PARDAS (*Sargassum sp*) PARA LA
BIOADSORCIÓN DE IONES Cu^{2+} Y Ni^{2+} EN SOLUCION ACUOSA

APROBADO POR:

Dr. Francisco López
Asesor

Jurado principal

Jurado principal

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMEN.....	vi
INTRODUCCIÓN	1
Factores abióticos.....	3
Factores inherentes al metal.....	3
Factores físico-químicos ambientales	3
Factores bióticos	3
Efectos del cobre sobre la salud y el ambiente	4
Efectos del níquel sobre la salud y el ambiente	5
Precipitación de los metales.....	6
Intercambio iónico.	7
Bioadsorción	8
Biomosas vivas.....	9
Ventajas.....	9
Desventajas	9
Biomosas muertas	9
Ventajas.....	9
Desventajas	10
Adsorción	10
Isoterma de adsorción	10
Características del <i>Sargassum</i> sp	13
Estructura química y propiedades físicas del alginato de sodio.....	14
METODOLOGÍA	17

Obtención de las algas pardas	17
Determinación cuantitativa de metales presentes en el alga parda (<i>Sargassum</i> sp).	17
Inmovilización de la biomasa	18
Obtención del alginato de sodio por calcificación	18
Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF).....	19
Preparación de las soluciones	19
Estudios de bioadsorción	19
Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	20
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	20
Análisis estadístico.....	21
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
Determinación de los metales presentes en el <i>Sargassum</i> sp.....	22
Obtención del alginato de sodio a partir del alga parda <i>Sargassum</i> sp.....	24
Caracterización de los adsorbentes	25
Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF).....	25
Microscopia electrónica de barrido.....	28
Análisis de DSC	29
Bioadsorción de Cu (II) y Ni (II)	29
Análisis de las isothermas de adsorción y captación máxima de Cu (II) y Ni (II) según el modelo de Langmuir y Freundlich.....	34
Análisis estadístico.....	41
CONCLUSIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	46
HOJA DE METADATOS	50

DEDICATORIA

Primeramente a Dios por guiar cada uno de mis pasos e iluminarme el camino para culminar esta meta. A mi madre Enid Rodríguez por brindarme siempre todo el apoyo del mundo y por ser la mejor madre del mundo. A mi abuela Bertha Rodríguez por estar a mi lado en todo momento y tenderme una mano cuando más lo necesité. A mi hermano Denis que esto le sirva de estímulo para que logre cada una de sus metas. A mi novia Gersi Lunar por estar a mi lado en las buenas y en las malas demostrándome su amor, cariño y comprensión en todo momento. A mis tías: Zobeida, Hermelinda, Josefina, Luisa, Argelia, Mariela, Yusmelly, Neris, Antonia y Nelita por darme todo el ánimo del mundo y darme palabras de aliento para no decaer. A mi tío Rafael por ser como un padre para mí y siempre estar pendiente de mis cosas y a mis tíos Eustacio, César, Noel, Luis Alfredo y a Claudio por darme siempre palabras de apoyo. A mi padre Freddy Zerpa, a su señora esposa Yraida de Zerpa y a mis hermanos Freddy Ramón, Francys, Irayfre y Freyda que siempre me ayudaron en todo lo que pudieron. A mis primos y primas por darme siempre palabras de apoyo. Al señor Baltasar Gomez por todo el apoyo dado. Al señor Juan Antón (Q.E.P.D) y a su familia por abrirme las puertas de su casa en momentos tan difíciles. A mis amigos de la Guaira Cesar, Julio, Alberto, Alcides. A una persona que lamentablemente se fue de este mundo a muy temprana edad y cuando aún le quedaban muchos sueños por cumplir, a mi amigo y hermano Alfredo Guevara.

A TODOS GRACIAS.

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos para:

A la Universidad de Oriente, La casa más alta por abrirme sus puertas.

Al Dr. Francisco López por aceptar asesorarme en este trabajo y siempre darme el mejor de los consejos.

Al Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA-UDO) en especial al T.S.U José Luís Prin por toda la colaboración prestada para la realización de los espectros infrarrojo y la microscopia electrónica de barrido.

A los T.S.U Deudedith y Edimir por toda la colaboración prestada en el Instituto Oceanográfico de Venezuela.

A la licenciada Zulay Caballero por toda su ayuda.

A las profesoras Rita Tenia y Ninoska Meaño por ser mis amigas.

Al profesor José Guilarte por la colaboración prestada en los análisis de las micrografías y por toda su ayuda.

Al profesor Angel Marcano, por la ayuda en los análisis estadísticos.

A los profesores Maj Britt Mostue, Daniel Loroño, Omar Gómez y Haydelba D'Armas por todas sus enseñanzas.

A mis amigas Mildred, Mariamelis, Gaby, Carleth, Alina, Surima, Zenaida, Diana, Patricia, Rosannel, Karleydis, María Fernanda, Arneida y Dayanis.

A Wilfre, Wilfredo J, Wilfredo G, Bucarito, Fernando, Daniel, Jose Luis, Isolando, Sucre, Wladimir, Vallera, Denjoy, Cruz, Pedro Pereda, Joel, Lobaton, Chivico, Simón, Santaella, Alexander, Edgar García, José Daniel y Freddy Ramírez, por ser mis amigos.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentración (mg/g) de elementos presentes en el alga <i>Sargassum</i> sp tratada con agua desionizada y con HCl 0,01 mol.l ⁻¹	23
Tabla 2. Prueba <i>a posteriori</i> Duncan p (<0,05) aplicada a las cantidades de Ni (II) adsorbidas por los distintos sorbentes a diferentes pH.....	41
Tabla 3. Comparación de las cantidades de Ni (II) adsorbidos según los sorbentes y el pH.....	42
Tabla 4. Prueba <i>a posteriori</i> Duncan p (<0,05) aplicada a las cantidades de Cu (II) adsorbidas por los distintos sorbentes a diferentes pH.....	42
Tabla 5. Comparación de las cantidades de Cu (II) adsorbidos según los sorbentes y el pH.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. <i>Sargassum</i> sp.	14
Figura 2. Fórmula clásica de las dos unidades monoméricas del ácido algínico: (a) β -D-Ácido manurónico y (b) α -L-Ácido gulurónico.....	15
Figura 3.Espectro IRTF del alga parda <i>Ssp</i>	26
Figura 4.Espectro IRTF del alga parda <i>ssp</i> . Lavada con HCl.....	26
Figura 5.Espectro IRTF del alginato de sodio obtenido del <i>Ssp</i>	27
Figura 6. Micrografía del alga parda <i>Sargassum</i> sp.....	28
Figura 7. Micrografía del alginato de Sodio.	28
Figura 8.Barrido de calentamiento del alginato de sodio.....	29
Figura 9.Isotermas de adsorción de Ni (II) en <i>Ssp</i> a 30°C y diferentes pH.....	30
Figura 10.Isotermas de adsorción de Ni (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.....	31
Figura 11.Isotermas de adsorción de Cu (II) en a <i>Ssp</i> 30°C y diferentes pH.....	31
Figura 12.Isotermas de adsorción de Cu (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.....	32
Figura 13.Isotermas de adsorción de Ni (II) en <i>Ssp</i> - inmovilizado con alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.....	32
Figura 14.Isotermas de adsorción de Cu (II) en <i>Ssp</i> - inmovilizado con alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.....	33
Figura 15.Isotermas de adsorción de Langmuir de Ni (II) en <i>Ssp</i> a 30°C y diferentes pH.....	35
Figura 16.Isotermas de adsorción de Langmuir de Cu (II) en <i>Ssp</i> a 30°C y diferentes pH.....	35
Figura 17.Isotermas de adsorción de Langmuir de Ni (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.	37

Figura 18. Isotermas de adsorción de Langmuir de Cu (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.	37
Figura 19. Isotermas de adsorción de Langmuir de Ni (II) en <i>Sargassum</i> sp inmovilizado con alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.	39
Figura 20. Isotermas de adsorción de Langmuir de Cu (II) en <i>Sargassum</i> sp inmovilizado con alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.	39
Figura 21. Isoterma de adsorción de Freundlich del Ni (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.	41

RESUMEN

Se estudió la capacidad de adsorción de los iones Ni(II) y Cu(II) en tres tipos de sorbentes: *Sargassum* sp, alginato de sodio y el *Sargassum* sp inmovilizado con el alginato de sodio a pH 3,0;4,0 y 4,9 a una temperatura fija de 30°C y un tiempo de contacto de 6 horas. Los resultados obtenidos fueron analizados según el modelo de Langmuir y Freundlich, siendo el primero el que mejor se ajustó a los resultados experimentales. Mediante el método de análisis de Langmuir para isothermas de adsorción, se obtuvo la máxima capacidad de adsorción de cada sorbente: para el *Sargassum* sp la máxima capacidad de adsorción se presenta a pH 4,9, la cual es para Ni(II) 108,6mg/g y 34,12mg/g para el Cu(II); de igual manera el alginato de sodio obtenido a partir del *Sargassum* sp mostró una mayor capacidad de adsorción a pH 4,9, siendo 45,45mg/g para el Ni(II) y 46,51mg/g para el Cu(II). El *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio mantuvo la misma tendencia de presentar máximos de adsorción a medida que se incrementaba el pH, siendo 98,03mg/g para el níquel (II) y 114,94mg/g para el Cu(II) cuando el pH fue de 4,9. Mediante la técnica de espectroscopia de absorción de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), se identificaron los grupos funcionales existentes en el alga y en el alginato de sodio los cuales fueron C=O, C-O-C, COOH. El análisis por microscopía electrónica de barrido demostró que el *Sargassum* sp presenta morfologías cúbicas y rectangulares mientras que el alginato de sodio presenta morfologías esféricas y ovaladas. De igual manera el análisis por DSC demostró que los cristales de alginato de sodio empiezan a fundir a una temperatura de 89,69°C.

Palabras o Frases Claves: Alginato, Bioadsorción, *Sargassum* sp

INTRODUCCIÓN

Los océanos y mares son el depósito final de la mayoría de las sustancias desechadas por el hombre. Con el tiempo, la actividad biológica favorece la descomposición de los compuestos orgánicos a dióxido de carbono y agua como producto final. Sin embargo, las especies inorgánicas, especialmente, los metales son continuamente acumulados en el medio marino, excepto una porción menor que puede ser ingerida por los organismos marinos. Muchos acontecimientos catastróficos para la salud de los humanos han ocurrido en el pasado, por ejemplo, el envenenamiento por mercurio en Japón ocurrida en los años 1950. El deseo por evitar estos desafortunados incidentes ha aumentado el interés por el monitoreo de los metales pesados en el medio marino con la finalidad de conocer sus concentraciones. La mejor forma para asegurar la mínima ocurrencia de tales sucesos es entender el comportamiento físico, químico y biológico de los metales en sistemas marinos y utilizar este conocimiento para proponer programas de investigación cuando se presenten problemas de contaminación por metales pesados (Martínez, 2002).

La contaminación en los océanos y mares se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados, entre ellos tenemos Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se y Zn. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen litogénico a partir de los minerales que por causas de erosión, lluvias, entre otros, son arrastradas al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de origen antropogénico o debida a la actividad humana. La minería, los procesos industriales, los residuos domésticos, entre otros, son fuentes

importantes de contaminación que aportan metales al aire, al agua y al suelo especialmente (Oyama *et al*, 2005).

Los estudios de calidad en océanos y mares han adquirido gran interés en las últimas décadas, dado el incremento de población en sus riberas, el creciente grado de industrialización y los aportes del sector primario que se presentan. La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Los efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia muy importante a mediano y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de estos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si estas se hallan reducidas finamente aumenta las posibilidades de retención por los diversos órganos (Fergusson, 1998).

En la actualidad se estima en más de un millón de sustancias diferentes las que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos (Förstner *et al.*, 1993). Muchas de ellas no son consideradas tóxicas, si bien pueden alterar las características organolépticas del agua, perturbar severamente el ecosistema y/o ser directamente nocivas para el hombre.

El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un medio ambiente dado depende de una serie de factores que si bien están muy interrelacionados, los podemos clasificar en dos grupos: factores abióticos y bióticos.

Factores abióticos

Para clarificar la exposición vamos a dividir a su vez los factores abióticos en dos subgrupos:

Factores inherentes al metal.

Entre los que se encuentran la naturaleza del metal, su abundancia de disponibilidad en el medio, su estado molecular específico y su tiempo de permanencia en el sistema.

Factores físico-químicos ambientales.

Principalmente el pH potencial redox, presencia de iones inorgánicos (tanto aniones, como cationes), cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de oxígeno, etc. Todos los factores inherentes al metal son modificables por factores físico-químicos ambientales (Chapman *et al.*, 1982).

Factores bióticos

El comportamiento de los metales no depende solo de los parámetros físico-químicos, si no que se ve afectado por factores biológicos que intervienen en la solubilización e insolubilización de elementos inorgánicos, alteración de minerales y formación de depósitos (Berthelin *et al.*, 1995; Garban *et al.*, 1996; Dekov *et al.*, 1997).

La insolubilización y acumulación de metales pesados puede asociarse con la biodegradación de los ligandos orgánicos que forman los complejos órgano-metálicos solubles. El metal puede ser precipitado como hidróxido y/o adsorbido por los microorganismos que en función de su tamaño y composición de sus paredes

celulares actúan como fuentes orgánicas activas. Entre los metales más tóxicos, se encuentran el cadmio, mercurio, estaño, plomo, cromo, zinc, cobre y níquel. A continuación daremos una breve descripción de los efectos de estos dos últimos metales sobre la salud y sobre el ambiente.

Efectos del cobre sobre la salud y el ambiente

El cobre es una sustancia muy común que se encuentra naturalmente y se extiende a través del medio ambiente de fenómenos naturales y es un metal ampliamente usado por los humanos. Por ejemplo, este es aplicado en industrias y en la agricultura y su producción se ha incrementado en los últimos años y debido a esto las cantidades de este metal se han expandido. La absorción de cobre es necesaria debido a que es un elemento traza, es decir, que es esencial para la salud de los humanos y sus concentraciones en el aire son bastante bajas por lo que la exposición al cobre por respiración es descartable, aunque la gente que vive en casas que todavía tienen tuberías de cobre están expuestas a mas altos niveles de este metal ya que el cobre es liberado en sus aguas a través de la corrosión de estas tuberías (Sutulov,1984).

El cobre es un irritante del tracto gastrointestinal, pero generalmente no es peligroso para los humanos a concentraciones menores de 3 mg/l. Sin embargo, hay individuos que tienen un desorden en el metabolismo a causa del cobre llamado enfermedad de Wilson, los cuales pueden ser afectados a estas concentraciones. La restricción a 1 mg/l de cobre en el agua potable ayuda a evitar estos problemas y también previene el sabor del cobre que se percibe a niveles mas altos. En aguas superficiales, el cobre es tóxico para las plantas acuáticas a concentraciones algunas veces más bajas que 1 mg/l y con frecuencia ha sido usado como la sal de sulfato para controlar el crecimiento de las algas en los estanques de abastecimiento de aguas. Las concentraciones que se aproximan a 1 mg/l pueden ser toxicas para algunos peces, en

consecuencia, el cobre tiende a ser un peligro ambiental mas para la salud humana (Brooks *et al.*, 1981) .

El cobre no se rompe en el ambiente y por eso se puede acumular en plantas y animales cuando este es encontrado en suelos .En suelos ricos en cobre solo puede vivir un número pequeño de plantas. Por esta razón no hay diversidad de plantas cerca de las fábricas de cobre. Cuando los suelos de las granjas están contaminados con cobre, los animales pueden absorber concentraciones altas del metal que dañan su salud (Sutulov, 1984).

Efectos del níquel sobre la salud y el ambiente

El níquel se usa en aleaciones (se alea con todos los metales excepto el plomo, la plata, el torio y los metales alcalinos); estas aleaciones son tenaces y duras como el acero inoxidable y otras resistentes a la corrosión. En las plantas desalinizadoras de agua de mar se emplean tuberías de aleaciones de cobre y níquel .Otros usos importantes son la fabricación de monedas, blindajes y cámaras acorazadas (Whitten *et al.*, 1998). El sulfato y los óxidos son importantes. Se emplean en el coloreado de verde de los vidrios y también en cerámicas. Los hidróxidos de níquel se emplean en las baterías de níquel-cadmio. El metal y sus combinaciones parecen venenosos; por ejemplo el tetracarboniloníquel (II) puede producir escabiosis si el contacto con él es muy prolongado .De igual forma los vapores y polvo del metal son probablemente cancerígenos (Baran, 1995).

La toma de altas cantidades de níquel tiene las siguientes consecuencias: elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata, fallos respiratorios, defectos de nacimiento, asma y bronquitis crónica así como desordenes del corazón. En el ambiente sabemos que altas concentraciones de níquel en suelos arenosos puede claramente dañar a las plantas y altas concentraciones de

níquel en aguas superficiales puede disminuir el rango de crecimiento de las algas, sin embargo, no es conocido que el níquel se acumule en plantas o animales, por tanto no se biomagnifica en la cadena alimenticia (Sutulov, 1984).

Debido a las consecuencias que tiene la presencia de metales pesados en el agua, muchos han sido los estudios realizados desde el punto de vista de la remoción de dichos elementos de las soluciones que forman. Los estudios realizados en este campo han arrojado una serie de técnicas, entre las que tenemos:

Precipitación de los metales.

Técnica basada en un proceso químico que ejerce un reactivo específico sobre los metales existentes en el agua, el cual por ajuste de pH puede llevar los iones metálicos disueltos a formar sales insolubles, las cuales pueden ser removidas por procedimientos físicos (Skoog *et al.*, 1995). La capacidad de precipitación de los metales de la disolución depende de dos factores:

- 1) La solubilidad de la especie metálica, que es función del producto de solubilidad, el pH del medio y de la concentración de las especies precipitantes.
- 2) La separación del sólido de la solución acuosa.

Estos dos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado, y en muchos casos aunque se forme el precipitado, la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución.

Intercambio iónico.

En este tratamiento la separación de los metales se basa en la propiedad de algunos materiales de intercambiar de forma reversible grupos catiónicos con los iones metálicos en el efluente. En este proceso, los metales quedan retenidos en una resina y los cationes se liberan a la disolución.

- a) *Osmosis inversa*: método que incluye la aplicación de presión sobre la superficie de una solución de agua residual, forzando el agua pura a pasar de la solución a través de una membrana que es demasiado densa para permitir el paso de los iones de los metales pesados (Whitten *et al.*, 1998).
- b) *Evaporación*: proceso en el que se separa el agua de sus contaminantes a través de la alteración de la temperatura de la solución y es un método que se usa cuando se trabaja con cantidades pequeñas de agua (Whitten *et al.*, 1998).
- c) *Complejacion*: La unión entre el sorbente y el metal se produce a través de formación de complejos en la superficie del material. Esta contiene ligandos unidentados o polidentados (quelación), según si se pueden coordinar uno o más electrones con el metal.

Además de estas técnicas, para la remoción de trazas metálicas de aguas residuales también existen otras, las cuales varían dependiendo de la eficacia, facilidad y economía de las mismas. Económicamente se puede tener una idea de que las técnicas planteadas son bastante costosas para que las pequeñas y medianas industrias las pongan en práctica para el tratamiento de sus efluentes. De allí la idea de enfocar el problema y estudio de nuevas técnicas, que acarreen menos gastos para dichas industrias como lo puede ser la bioadsorción.

Bioadsorción

La bioadsorción es un proceso en el que las células microbianas, vivas o muertas, secuestran o enlazan sobre la superficie de la pared celular iones metálicos que se encuentran en soluciones: inmovilizándolos mediante procesos fisicoquímicos como la adsorción y el intercambio iónico (Gadd ,1990; Arias y Goncalves, 1995).Este proceso se fundamenta, principalmente, en que los iones metálicos se enlazan por interacciones iónicas a los grupos funcionales, que se encuentran en las paredes celulares de las biomásas , formando compuestos estables (Siegel *et al.*,1990).

Las biomásas utilizadas en los procesos de biosorción son: microorganismos (bacterias, microalgas y hongos), vegetales microscópicos (algas, gramíneas, plantas acuáticas) y partes o tejidos específicos de vegetales (cáscaras, bagazos, semillas) encontrados en residuos de la agricultura y procesos de fermentación de larga escala o en plantas acuáticas. Una gran variedad de biomásas, tienen mecanismos específicos de resistencia al efecto de metales tóxicos, que les concede la capacidad de sobrevivir y crecer en ambientes contaminados.

Varios estudios demostrados que la biomasa de especies diferentes son capaces de concentrar en su estructura iones metálicos que se encuentran en ambientes acuáticos (Holan *et al.*, 1994) .Tal es el caso de las algas *Ascophyllum nodosum* y *Lessonia trabeculata*, las cuales han sido usadas como bioadsorbentes de metales como el cadmio y zinc (Abel *et al.*, 2006) .En los últimos años, se ha diversificado la utilización de biomásas muertas o productos derivados de ellas ya que, además de eliminar el problema de toxicidad presenta ventajas económicas, tanto de mantenimiento como evitando el suplemento de nutrientes ya que se conoce que la acumulación de metales pesados en células muertas es igual o mayor a las observadas en las células vivas, indicando que el proceso de adsorción no está relacionado con el

metabolismo de estos (Niu,1993).Como todo proceso de cualquier índole, el usar biomasas muertas o vivas presenta una serie de ventajas y desventajas que mostramos a continuación:

Biomاسas vivas

Ventajas

Aunque cada célula puede llegar a saturarse, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento, los metales se depositan en un estado químico alterado y menos sensible a la desorción espontánea, la actividad metabólica puede ser la única forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compuestos organometalicos, se pueden utilizar sistemas multi-enzimáticos, se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o manipulación genética y se pueden utilizar dos o más organismos de manera sinérgica.

Desventajas

Solo se pueden tratar con bajas concentraciones de metales; es necesario manipular los flujos bajo condiciones fisiológicamente permisibles, se necesitan nutrientes para el crecimiento y los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales.

Biomاسas muertas

Ventajas

No esta sujeta a limitaciones de toxicidad, no necesita de nutrientes ni productos metabólicos, no hay ningún tipo de limitación biológica, son muy rápidos y

eficientes en la remoción de metales, la biomasa se comporta como un intercambiador de iones y los metales pueden ser fácilmente recuperados.

Desventajas

Rápida saturación cuando los sitios de interacción están ocupados, el secuestro por adsorción es sensible al pH, el estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente para dar formas menos solubles, las especies organometálicas no son susceptibles de degradación y el mejoramiento de estos procesos biológicos es limitado ya que las células no efectúan un metabolismo.

Adsorción

Se entiende por adsorción el proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, generalmente sólida, por lo que, se considera un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase sólida se llama adsorbente. El adsorbato puede ser atraído por el adsorbente, por fuerzas que pueden ser: electrostáticas, de Van der Waals o químicas, por un período más o menos largo. Todo este proceso conlleva una disminución de la energía libre superficial y se puede distinguir dos tipos de adsorción: adsorción física o fisisorción, la cual es un fenómeno general que tiene lugar cuando el adsorptivo entra en contacto con la superficie de un adsorbente; las fuerzas involucradas son débiles de tipo van der Waals. La quimisorción, por otra parte, involucra la formación de enlaces químicos con los átomos de la superficie del adsorbente, la molécula de adsorptivo puede incluso disociarse, permaneciendo ambos fragmentos sobre la superficie del adsorbente (Levine, 1996).

Isoterma de adsorción

Los métodos para medir la adsorción se basan en el equilibrio de soluciones de concentraciones crecientes de soluto a una temperatura especificada; después de alcanzar el equilibrio, se mide la concentración residual del soluto en la fase líquida, asumiendo que la diferencia en concentración se debe al soluto adsorbido sobre la superficie del adsorbente (Volesky *et al.*, 1993).

Si se tiene una masa m de adsorbente, la cual se añade a un volumen V de solución, cuya concentración es conocida C_i y si al cabo de cierto tiempo la concentración en la fase líquida es C_f se puede decir que:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m}$$

donde q , es la cantidad de material adsorbido.

Existen varios modelos teóricos para el análisis de los datos de las isothermas de adsorción siendo uno de los más usados el propuesto por Langmuir en 1918 que fue desarrollado para representar la adsorción de gases por sólidos como por ejemplo carbón activado y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo la atracción entre los iones metálicos y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas y en su aplicación se asume que:

- a) La superficie de un adsorbente contiene un número fijo de sitios de adsorción, en cada uno de los cuales sólo puede ser adsorbida una molécula
- b) En el equilibrio, a cualquier temperatura y concentración del adsorbivo, habrá una fracción θ de sitios ocupados y una fracción $(1 - \theta)$ de sitios libres.

- c) La energía de adsorción es idéntica en todos los sitios e independiente de presencia de especies adsorbidas en los alrededores.
- d) No existen interacciones entre moléculas adsorbidas en sitios adyacentes. La probabilidad que una molécula se adsorba en un sitio libre, o que abandone un sitio ocupado, es independiente de la presencia de otras moléculas adsorbidas en su vecindad.

Estas ideas matemática y físicamente se traducen en la ecuación de Langmuir.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{K_L}{q_{\max} \cdot C_f}$$

Donde q es la cantidad de adsorptivo por cantidad de adsorbente; C_f la concentración del adsorptivo en equilibrio a una temperatura dada; K_L es la constante de Langmuir inserta en la ecuación y q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción que presenta el adsorbente.

La mayoría de las suposiciones de Langmuir usadas en sus deducciones son falsas. Existen evidencias claras que muestran que las moléculas adsorbidas pueden moverse a lo largo de la superficie; aquellas que se encuentran quimiosorbidas y aumenta cuando la temperatura aumenta. Por lo tanto, las deducciones de Langmuir no deben tomarse muy en serio; debido a ello se han desarrollado algunas deducciones mecánico –estadísticas de las isotermas de Langmuir ,las cuales necesitan ,en general, menos suposiciones que la deducción de Langmuir como por ejemplo las isotermas de Freundlich; expresada como:

$$q = k_F C_f^{1/n}$$

la ecuación lineal, se escribe de la siguiente manera:

$$\ln(q) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_f)$$

Donde q y C_f , tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir ; K_F representa la constante de equilibrio de Freundlich y n es una constante con la afinidad entre el sorbente y el sorbato ($n > 1$). En realidad el modelo de Freundlich casi siempre se ajusta bien en los sistemas líquidos, mientras que el modelo de Langmuir se ha asociado más a los sistemas gaseosos (Levine, 1996).

Existen adsorbentes naturales orgánicos como las algas, las cuales a menudo son consideradas como maleza o plantas sin ningún valor pero que hoy en día la industria las considera fuente de coloides industriales y que se ha demostrado que tienen alta capacidad de concentrar metales en su pared celular lo cual las hace objetos de estudios como materiales adsorbentes, entre estas algas tenemos el alga parda *Sargassum* sp.

Características del *Sargassum* sp

Esta es un alga parda perteneciente a la familia de las ‘‘sargasáceas’’ que puede crecer en largo varios metros y que posee vesículas llenas de gas que sirven para promover la fotosíntesis, así, como una textura bastante dura que le ayuda a sobrevivir a fuertes corrientes y constituye una importante materia prima en la obtención de alginato de sodio.



Figura 1. *Sargassum* sp.

Estructura química y propiedades físicas del alginato de sodio

El alginato de sodio es un biopolímero, que se encuentra en gran cantidad de algas pardas y que constituye entre 20 y 40 % de su peso. El ácido alginico se acumula en las algas en forma de "cuerpos gelatinosos" después de combinarse con las sales de agua del mar y permite que se llenen las células de las algas. En 1883 el doctor Standford, científico escocés, fue el primero en aislar y en poner nombre al ácido alginico. Desde entonces este y sus derivados se han utilizado, en forma de hidrocoloides, para diversas aplicaciones tales como la fabricación de aditivos alimentarios, productos farmacéuticos, cosméticos y textiles.

El ácido alginico está compuesto de dos especies de ácidos urónicos: la unidad de ácido manurónico (M) y la unidad de ácido gulurónico (G), los cuales forman tres tipos de segmentos de bloque de homopolímero.

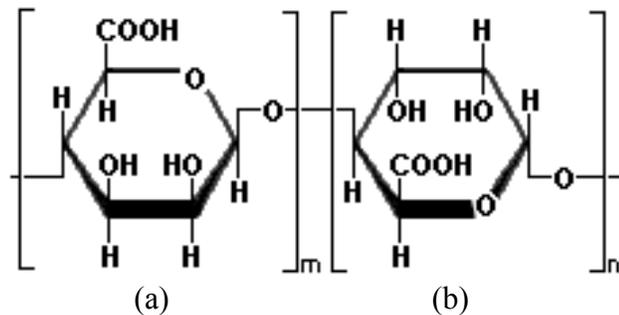


Figura 2. Fórmula clásica de las dos unidades monoméricas del ácido alginico: (a) β -D-Ácido manurónico y (b) α -L-Ácido gulurónico

Las diferencias de las relaciones M/G explica las diferencias de propiedades y funcionalidad del alginato, en especial la capacidad gelificante y la fuerza del gel. A modo de referencia, la relación M/G depende de factores tales como la especie del alga marina, la parte del alga marina utilizada, la ubicación costera y la estación de cosecha.

El grupo carboxilo, dentro de las unidades M y G intercambia iones, intercambia iones con facilidad y puede reaccionar con varios tipos de cationes. Esto se traduce en cambios en las propiedades y la funcionalidad del alginato. Al utilizar estas reacciones químicas y los cambios de funcionalidad asociados, los alginatos tienen innumerables aplicaciones comerciales en diversas categorías tales como: agente espesante, agente gelificante, estabilizante de dispersiones, coagente de textura o bien, formador de filamentos o películas.

Los materiales híbridos polímeros – sílice son una clase de materiales que pueden encontrar una serie de aplicaciones en la biomedicina, biocatalisis, bioseparación, y en el área de biosensores. El biopolímero escogido en este estudio fue el alginato de sodio, que es uno de los polisacáridos más usados debido a su biocompatibilidad superior, la cual son una fuente natural abundante en las algas

marinas, y la facilidad extraordinaria que tiene para realizar inmobilizaciones (Song – Wei *et al.*, 2006).

De igual forma en el presente estudio se tienen como objetivos comparar la eficiencia adsorptiva de dos tipos de iones metálicos Cu (II) y Ni (II) en el alga parda *Sargassum* sp, en alginato de sodio y en el alga *Sargassum* sp inmobilizada con alginato de sodio, así como caracterizar estos sorbentes por análisis de infrarrojo con transformada de fourier (IRTF), microscopia electrónica de barrido (MEB) , análisis termogravimétricos por calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como un análisis estadístico de los resultados obtenidos.

METODOLOGÍA

Obtención de las algas pardas

La biomasa que se utilizó en esta investigación fue el alga parda (*Sargassum sp*) que se recolectó en Playa Quetepe ubicada a 11 kilómetros al este de la ciudad de Cumaná, estado Sucre. Una vez extraídas de su hábitat, se seleccionaron las de mejor textura, las cuales fueron lavadas con agua desionizada y suficiente HCl, luego se colocaron en una estufa a 60°C, durante un tiempo de 48 horas. La biomasa seca fue molida y tamizada a 235 µm. Finalmente, se almacenó en un desecador hasta su respectivo uso y/o tratamiento.

Determinación cuantitativa de metales presentes en el alga parda (*Sargassum sp*).

Una porción de *Sargassum sp*, se lavó con suficiente agua desionizada, después se dejó secar a temperatura ambiente, luego se pesó una masa de 1 g aproximado de *Sargassum sp* en una balanza analítica de precisión $\pm 0,001$ g, las cuales fueron sometidas a una predigestión con 8-10 ml de ácido nítrico concentrado, durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se le realizó una digestión a 100°C durante 6 horas, después de ese tiempo, se dejó enfriar y se le añadió aproximadamente 6 ml de agua desionizada, seguidamente se filtró a través de un papel Whatman N°42 y se diluyó con agua desionizada hasta alcanzar un volumen de 50 ml en matraces aforados, Los metales presentes en esta materia orgánica fueron determinados usando un ICP marca Perkin Elmer modelo Optima 5300 DV, cabe resaltar que este experimento fue realizada con *Sargassum sp* lavada con agua desionizada y con HCl.

Inmovilizacion de la biomasa

Siguiendo la metodología de Prakasham *et al.*, (1999), se agregó 2 g de alginato de sodio en 100 ml de agua desionizada caliente con agitación constantemente para evitar la formación de grumos. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente, luego se le añadió 2 g de *Sargassum* sp en polvo con agitación constante hasta obtener una mezcla uniforme, luego gotas de esta mezcla se dejaron caer en un beaker de 500 ml que contenía una solución $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ de cloruro de calcio (CaCl_2). Los granos que se formaron se colocaron durante 2 horas a una temperatura de 4°C , posteriormente, fueron lavados con agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente, luego se colocaron en una estufa a 60°C durante 24 horas y finalmente, se almacenaron en un desecador hasta su uso.

Obtencion del alginato de sodio por calcificacion

Para obtener el alginato de sodio del alga parda marina se siguió la metodología empleada por Hernández-Carmona *et al.*, (1989), se mezcló aproximadamente, 15 g del alga parda con 250 ml de formalina al 0,2% y la mezcla se dejó en reposo por 2 horas a temperatura ambiente y, luego se le añadieron 250 ml de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ y 250 ml de carbonato de sodio al 1%. La mezcla se sometió a agitación por 2 horas a una temperatura de 75°C . Transcurridas las 2 horas, se filtró la solución y se burbujeó aire para separar los últimos vestigios de impurezas. Posteriormente, al filtrado se le añadió cloruro de calcio al 1% para precipitar el alginato de calcio y formar geles. Los geles de alginato de calcio se blanquearon con una solución de hipoclorito de sodio al 0,06% y se mezclaron con ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ para convertir el alginato de calcio en ácido algínico. Los geles de ácido algínico fueron lavados con agua destilada y, con una prensa de tornillo, se les retiró el agua permanente. A estos mismos geles, se les incorporó carbonato de sodio en

polvo para formar de nuevo alginato de sodio. La muestra final se pulverizó para luego caracterizarla.

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (IRTF)

Para comprobar la existencia de grupos funcionales, en el *Sargassum* sp natural y tratado con HCl 0,01 mol .l⁻¹ y del alginato de sodio, se mezclaron 30 mg de muestra con 450 mg de KBr, la mezcla resultante se colocó en una estufa a 60°C por 5 días, posteriormente ,se prepararon pastillas que luego ,fueron colocadas en un porta muestra para ser introducido en el espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier(IRTF),marca Perkin Elmer modelo PARAGON 1000 PC ,y obtener el espectro después de acumular 24 barridos a una resolución de 2 cm⁻¹ en el intervalo de 4500-450 cm⁻¹.

Preparación de las soluciones

Las soluciones de Ni (II) fueron preparadas a partir de la sal de nitrato de níquel hexahidratado Ni (NO₃)₂.6H₂O, mientras que las de Cu (II) fueron preparadas a partir de la sal de sulfato de cobre pentahidratado CuSO₄.5H₂O. Las soluciones para todas las experiencias, fueron preparadas por separado con agua desionizada y el pH de las mismas fue ajustado cuando así se requirió, con soluciones de ácido acético e hidróxido de sodio 1 mol.l⁻¹ lo cual fue controlado con un pH metro Chem-Cadet 5986-25 Pamer.

Estudios de bioadsorción

Se llevaron a cabo experimentos tipo *batch* con los 2 metales por separado a pH de 3,0, 4,0 y 4,9, por lo que se colocó en recipientes de plásticos 50 ml de las soluciones preparadas de Ni(II) (46,21 y 231,7mg/l) para el caso del *Sargassum* sp ;

28,23 a 171,8 mg/l para el estudio con alginato de sodio y de 19,68 a 225,0 mg/l en el caso de la biomasa inmovilizada), de igual forma se procedió con las soluciones preparadas de Cu (II) (29,63 a 225,7 mg/l) para el caso del *Sargassum* sp; 21,15 a 182,6 mg/l en el estudio con alginato de sodio y 12,55 a 138,9 mg/l en el caso de la biomasa inmovilizada). A cada uno de los recipientes se le agregó masas comprendidas entre (0,1003 y 0,1981 g para los estudios con *Sargassum* sp ; 0,1012 y 0,1324 g cuando se trató con alginato de sodio y 0,1011 a 0,1344 g cuando se analizó con la biomasa inmovilizada en el análisis de adsorción del níquel), para los análisis de adsorción del cobre se usaron las siguientes masas (0,1034 y 0,1431 g con el *Sargassum* sp ; con el alginato se usaron entre 0,1009 y 0,1210 g , finalmente para la biomasa inmovilizada se usaron masas comprendidas entre 0,1002 a 0,1227 g) todo esto a una temperatura de 30°C , durante un tiempo de contacto de 6 horas . Luego se filtró con un papel Whatman N°42 , y se procedió a determinar el contenido de metal remanente en las soluciones filtradas mediante un equipo de ICP marca Perkin Elmer modelo Optima 5300 DV .

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es una técnica, que consiste en hacer incidir en las muestras un haz de electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de las muestras de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de las características físicas de las muestras. Para este análisis, las muestras se hicieron conductoras y luego fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido marca Phillips modelo XL-30, operando a 25 Kv.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Para nuestro análisis se colocó en una capsula de aluminio de 8 a 10 mg de alginato de sodio con el fin de llevarlo al equipo en la cual se le aplicó la siguiente metodología, se le realizó un barrido de calentamiento desde 25°C hasta 170°C con el fin de obtener la temperatura de fusión con su respectivo “onset” en la muestra, así como su entalpia de fusión, luego se dejó a 170°C durante 3 minutos con el fin de borrar su historia térmica. Una vez terminado este paso se realizó un barrido de enfriamiento para monitorear el proceso de cristalización, todos estos barridos se realizaron a una velocidad de 10°C/min bajo atmosfera inerte de nitrógeno en un calorímetro diferencial de barrido marca Pelkin-Elmer modelo DSC Q20 y utilizando como blanco una muestra de 5,681 mg de Indio.

Análisis estadístico

A través del programa “statgraphics plus versión 5.1”, se realizaron análisis de varianza de los valores obtenidos en el estudio de pH, así como del tratamiento aplicado con cada sorbente. En el caso de los resultados significativos del factor de Fisher (F), se compararon los valores de pH obtenidos en cada caso y se hizo un estudio para ver si había diferencias significativas entre ellos, así como entre los tratamientos aplicados en el estudio de adsorción de Cu^{2+} y Ni^{2+} .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de los metales presentes en el *Sargassum sp*

El problema de la contaminación de las aguas es, sin duda uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea, siendo considerado como un problema universal (Jeon, *et al.*, 2004). Los distintos estudios sobre aguas residuales confirman que la contaminación tiene generalmente, un origen químico. Los principales agentes contaminantes son pesticidas, hidrocarburos y metales pesados. Los metales pesados pueden provenir de efluentes urbanos (alimentos, productos farmacéuticos cosméticos, productos de limpieza, etc.) y de efluentes industriales (industrias papeleras, pinturas, pigmentos, recubrimientos, etc.) (Zhu, *et al.*, 1992).

Debido a los altos niveles de acumulación de metales en micro y microalgas, muchos investigadores han propuesto utilizar tal capacidad para diseñar estrategias que permitan eliminar estos metales del medio (Liehr, *et al.*, 1994).

En la tabla 1, se encuentran reportados en mg/g de *Sargassum sp* la cantidad de Al, Be, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn, retenidos por esta alga extraída de su hábitat mostrando una mayor capacidad para acumular Al (8,226 mg/g) seguido de Zn, Pb, Cu, Ni, Cd y Be, demostrando que es capaz de concentrar en su estructura iones metálicos.

Cossich, *et al.*, 1995) estimaron que los mecanismos mediante los cuales la biomasa puede remover los iones de los metales pesados de las soluciones son: acumulación extracelular, precipitación, adsorción sobre la superficie celular y

acumulación intracelular. Estos procesos pueden ocurrir en 3 casos; En organismos vivos, muertos o pueden ser facilitados por microorganismos vivos, para lo cual se requiere actividad microbiana.

Al elucidar el mecanismo de retención, se puede obtener datos importantes para manipular y mejorar la selectividad del bioadsorbente, se traduce en una mejor eficacia del mismo.

Tabla 1. Concentración (mg/g) de elementos presentes en el alga *Sargassum* sp tratada con agua desionizada y con HCl 0,01 mol.l⁻¹.

Metal	Tratada con agua desionizada	Tratada con HCl 0,01 mol.l ⁻¹
Al	8.226	5.212
Be	0.017	0.011
Cd	0.060	0.032
Cu	0.130	0.121
Ni	0.067	0.028
Pb	0.136	0.001
Zn	2.658	1.314

Algunos tipos de biomazas pueden ser más eficaces que otras, al momento de servir como bioadsorbente; Una de las características más importantes para la escogencia de una biomasa como material adsorbente, es que pueda retener la mayor cantidad de cationes posibles y que mediante pequeñas variaciones de parámetros manipulables, puedan tales biomazas expulsar los iones retenidos por las mismas (Volesky & Schiewer .1997).

En todos los grupos algales, las variaciones en el contenido de metales pesados resulta ser diferentes incluso dentro de un mismo grupo debido a que la composición química de las algas varía según el grupo taxonómico y en función de factores ambientales, geográficos y variaciones fisiológicas (Jiménez *et al.*,1999).

En general, un alga comienza a expulsar los metales a pH inferiores a 3, para conseguir estos niveles de pH es necesario añadir otra sustancia que aporte gran cantidad de protones, lo cual puede llevar consigo efectos irreversibles en el alga, por esta razón el alga fue lavada con HCl 0,01 mol l⁻¹ ya que a esta concentración se sabe que la pared celular del alga no sufre daño. Después de este lavado, la biomasa se dejó secar y luego fue sometida a una digestión con HNO₃ concentrado, el análisis permitió determinar la cantidad de Al, Be, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede decir que el lavado realizado con HCl no fue lo suficiente para la remoción total de los metales Al, Be, Cd, Cu, Ni y Zn mientras que para el Pb se podría decir que se extrajo totalmente de la pared celular del alga.

Obtención del alginato de sodio a partir del alga parda *Sargassum* sp.

Las algas marinas son la principal fuente del alginato y crecen en gran cantidad en los océanos de todo el mundo, entre ellas se encuentran las algas pardas que constituyen la materia prima de los alginatos. Los alginatos pertenecen al grupo de sustancias denominadas "biopolímeros marinos" y están llamando cada vez más la atención debido a la diversidad de sus aplicaciones (Burdin ,1994).

Para la producción de alginato de sodio se conocen 2 métodos. El primero es el método del alginato de calcio, en donde la precipitación se lleva a cabo con una solución de cloruro de calcio para obtener un precipitado de alginato de calcio. El segundo método es el del ácido alginico y en donde se emplea una solución de ácido fuerte (HCl o H₂SO₄) para obtener ácido algínico; en nuestro trabajo usamos el primer método dando como resultado la obtención de alginato de sodio con un rendimiento de 24,95% el cual es bastante aceptable si tomamos en cuenta que las

algas pardas poseen en su estructura entre 20 % y 40 % de alginato según la especie (Kirk ,1998).

Caracterización de los adsorbentes

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)

La espectroscopia de infrarrojo, es una técnica analítica que puede ser aplicada para determinar y estado de protonación de grupos funcionales orgánicos .Esta técnica, muestra bandas a diferentes longitudes de ondas para diferentes tipos de enlaces; este numero de onda, es directamente proporcional a la energía de radiación en el rango de infrarrojo suficiente o coincidente con la energía de vibración del enlace. En la figura 3, podemos observar el IRTF del alga parda *sargassum* sp lavada con agua desionizada en el que se pueden observar varias bandas de absorción, una a aproximadamente $3350,76 \text{ cm.}^{-1}$, la cual puede tratarse de tensiones de los enlaces H-O del agua que presenta la muestra analizada, adicionalmente se observa una banda intensa a $2932,09 \text{ cm.}^{-1}$ que es debida al estiramiento de los enlaces C-H ,de igual manera se observa una banda a $1619,42 \text{ cm.}^{-1}$ que es caracterizada por las tensiones de los enlaces C=O $^{-1}$, otra banda que exhibe dicho espectro son las aparecidas entre $1252,95$ y $1033,84 \text{ cm.}^{-1}$ las cuales se asemejan a las vibraciones de tensión simétrica de los enlaces entre C-O-C .

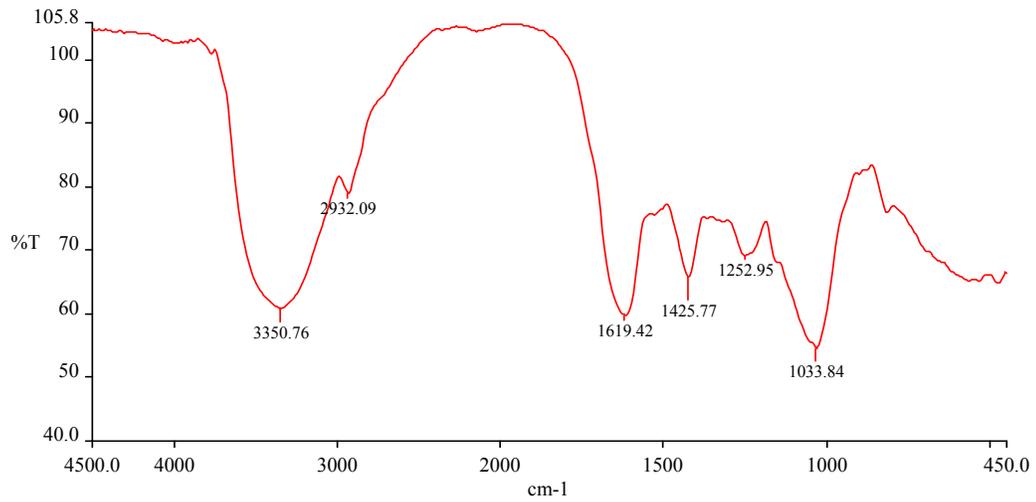


Figura 3. Espectro IRTF del alga parda Ssp.

En la figura 4, tenemos el IRTF del alga parda *Sargassum* sp lavada con HCl el cual es bastante similar al de la figura anterior con las excepciones de unas vibraciones que aparecen a 538,71 cm⁻¹ las cuales se pueden atribuir a vibraciones de tensiones C-X; Donde X puede ser un halógeno, lo que tiene bastante lógica si tomamos en cuenta que la muestra fue lavada con HCl 0,01 mol.l⁻¹.

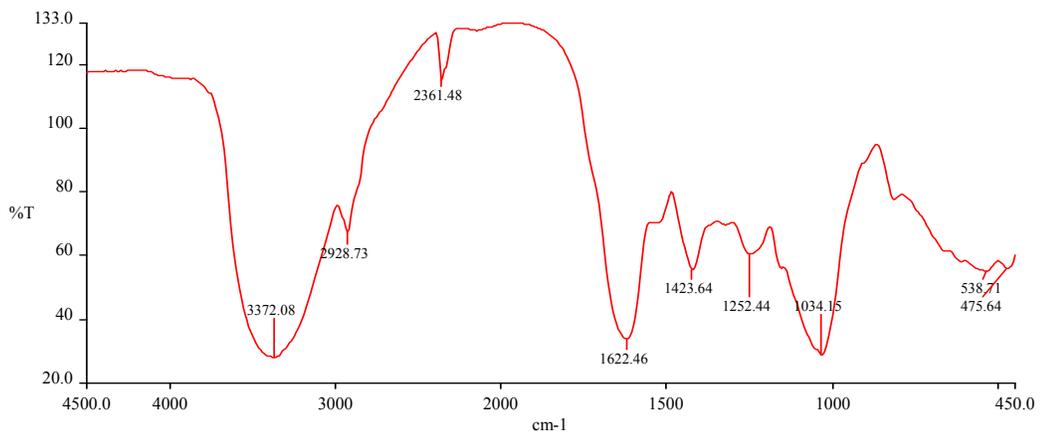


Figura 4. Espectro IRTF del alga parda ssp. Lavada con HCl

En la figura 5, observamos el IRTF del alginato de sodio obtenido a partir del alga parda *sargassum* sp el mismo muestra las bandas característica del alginato de sodio y se observan bandas a $3468,51\text{ cm}^{-1}$ posiblemente de algún residuo de agua que se encuentra en la muestra de alginato, de igual forma aparecen bandas a $3067,19\text{ cm}^{-1}$ que es debida al estiramiento de los enlaces C-H, se observa una banda alrededor de $1694,68$ y $1462,84\text{ cm}^{-1}$ que son atribuido al alargamiento simétrico y asimétrico del ión del carboxilato COO^- y una banda a 1020.36 cm^{-1} correspondiente al grupo C-O-C; también se observa una banda a $848,55\text{ cm}^{-1}$ característico del alargamiento del grupo C-O que son atribuido a la estructura del polisacárido, otra banda alrededor de $587,20\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al alargamiento C-C fuera del plano y $641,06\text{ cm}^{-1}$ al grupo O-H característico a los ácido carboxílico. Estas bandas características del alginato son comparables a los reportados por Soong-Wei-Xu et al. (2006).

Para la banda de absorción a $1694,69\text{ cm}^{-1}$ se observa que esta banda no es muy prolongada con respecto a la reportada por Soong-Wei-Xu *et al.* (2006), para la algas pardas (suministrado por Shangai Tianlian, China) y esta variación puede ser debido a la relación de ácido manurónico y gulurónico existente en el *Sargassum* sp.

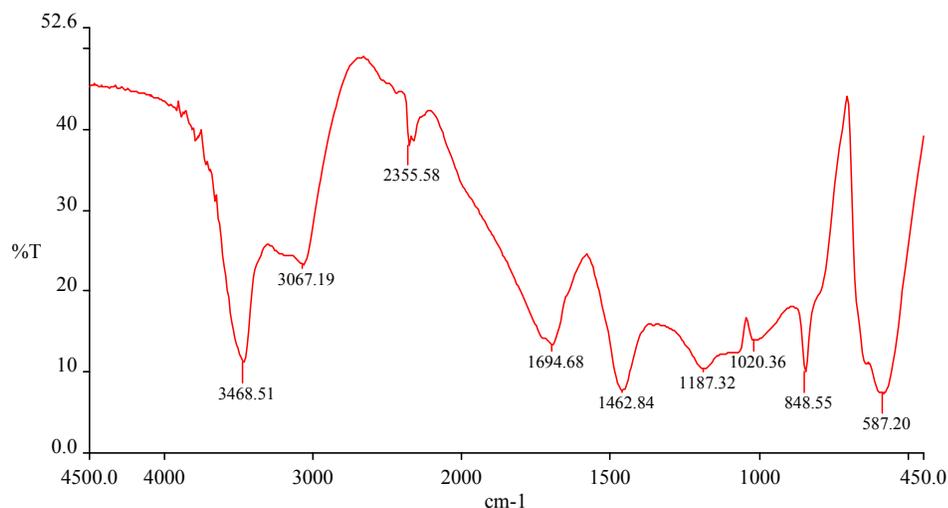


Figura 5. Espectro IRTF del alginato de sodio obtenido del Ssp

Microscopia electrónica de barrido

En la figura 6, se presenta una micrografía del alga parda *Sargassum* sp en su estado natural donde se observa una morfología con formas cúbicas y algunas rectangulares entrelazadas entre ellas que tienen un tamaño entre 150 y 250 μm cada una. De igual forma en la figura 7, se presenta la micrografía del alginato de sodio biopolímero preparada a partir del alga parda *Sargassum* sp en la cual se observan microesferas de variados tamaños y algunas con formas perfectamente esféricas mientras que otras tienen una morfología ovalada. Esta formación de microesferas se produce por la neutralización de la solución ácida con carbonato de sodio ya que la solución coagula el alginato de sodio y este mecanismo promueve la formación de microesferas que se encuentran en suspensión en la solución de coagulante. Este resultado coincide con los reportados por Díaz *et al* .,2008, los cuales obtuvieron morfologías similares en la preparación de quitosano a partir de quitina.

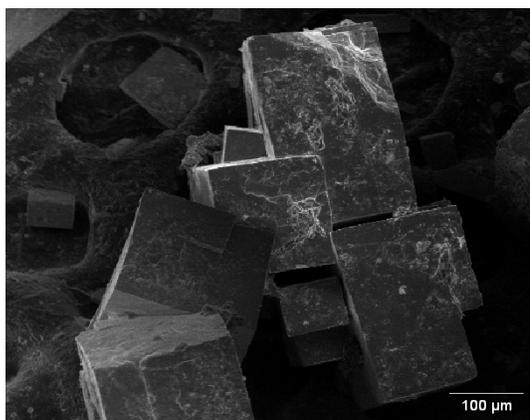


Figura 6. Micrografía del alga parda *Sargassum* sp.

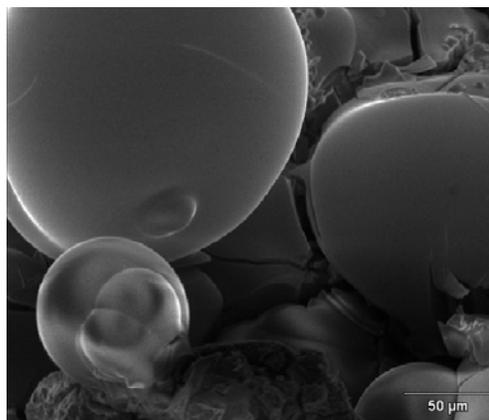


Figura 7. Micrografía del alginato de Sodio.

Análisis de DSC

En la figura 8, se observa que la muestra presentó una temperatura “onset” de 89,96°C que es la temperatura a la cual empiezan a fundir los cristales de alginato de sodio, en la endoterma encontramos una temperatura pico de fusión de 123,84°C, la cual arrojó una entalpia de 763,0 J/g, de igual manera en la figura se presenta un fenómeno endotérmico compuesto lo que indica diferentes secuencias cristalinas unas mas cortas que otras que dan esa forma característica dando a entender que pueden existir distintos fenómenos endotérmicos debido al agua adsorbida en sitios de diferentes energías existiendo la posibilidad de que se estén formando muchos puentes de hidrogeno.

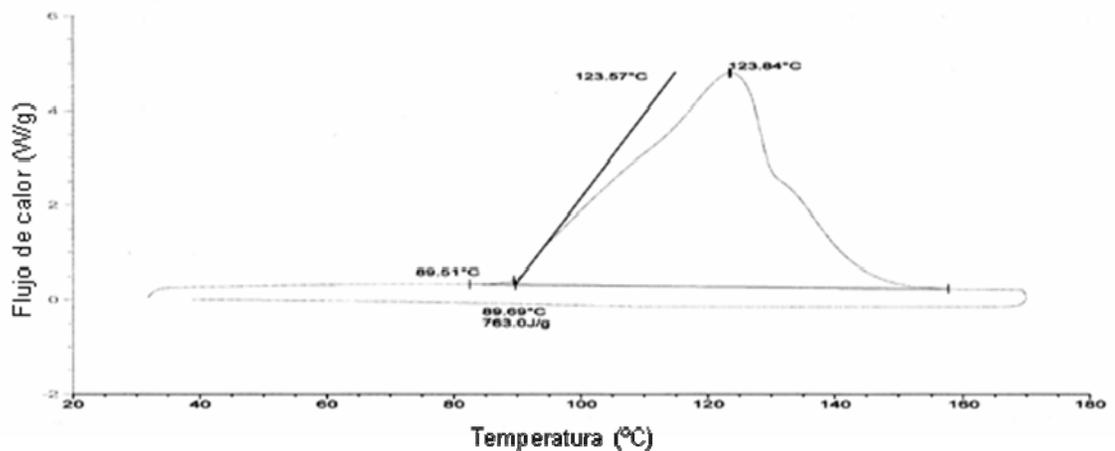


Figura 8. Barrido de calentamiento del alginato de sodio.

Bioadsorción de Cu (II) y Ni (II)

La adsorción de Cu (II) y Ni (II) con los tres sorbentes, fueron estudiadas a través de expresiones de equilibrio por separados, que relacionan la cantidad de soluto (Cu y Ni) en la solución. Estas expresiones de equilibrio se realizaron a valores de pH iguales a: 3,0; 4,0 y 4,9 de las soluciones cobre y níquel a concentraciones iniciales en un rango de 14,08 a 231,0 mg l⁻¹ para el níquel, mientras

que para el cobre fue de 12,55 a 225,0 mg l⁻¹ a una temperatura constante de 30°C y con un tiempo de contacto de 6 horas, entre las soluciones en estudio y los adsorbentes.

Si existe una afinidad de los adsorbentes por los iones, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Los resultados obtenidos se representaron gráficamente como isothermas de adsorción en ejes: cantidad adsorbida de iones, “q” (mg ion/g sorbente) vs concentración residual en equilibrio “C_f” (mg ion/l de solución). Las tablas A1 y A2, muestran los datos experimentales para la adsorción de Ni (II) en Ssp y alginato de sodio respectivamente, los cuales se muestran de manera gráfica en las figuras 9 y 10 respectivamente, donde se observa como aumenta la fracción cubierta de ambos sorbentes a medida que aumenta la concentración residual en equilibrio hasta llegar a un máximo de adsorción donde las isothermas se tornan horizontales. De igual manera se nota la influencia del pH, a medida que éste aumenta de 3,0 a 4,9 unidades, las fracciones cubiertas también aumentan.

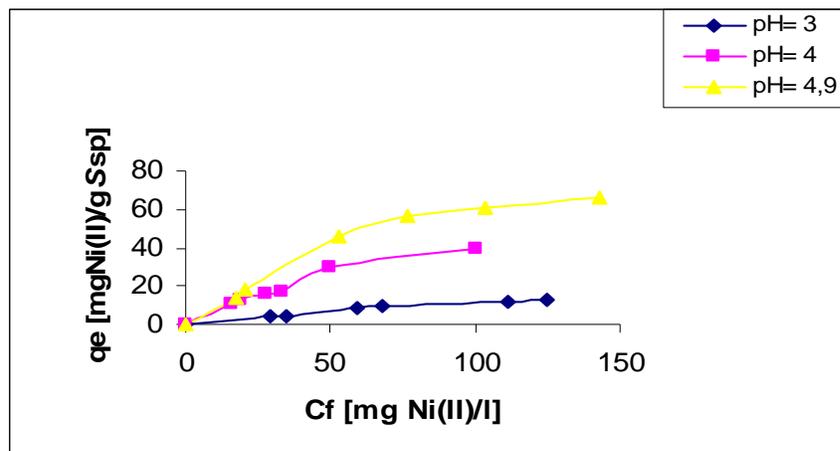


Figura 9. Isothermas de adsorción de Ni (II) en Ssp a 30°C y diferentes pH.

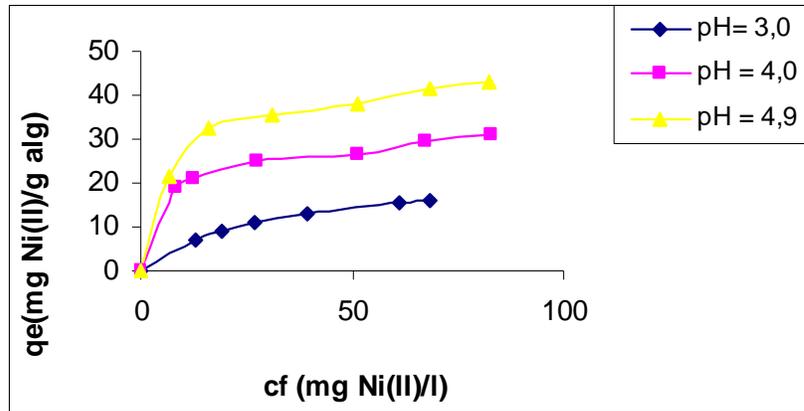


Figura 10. Isothermas de adsorción de Ni (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.

Las tablas A3 y A4, muestran los resultados de la capacidad adsorbente que tienen el Ssp y alginato de sodio sobre los iones de soluciones Cu (II), los cuales fueron graficados en isothermas de adsorción, mostrados en las figuras 11 y 12 respectivamente, donde se observa que la curva tiende a la horizontalidad a las concentraciones mas altas del adsorbato (figura 11) debido a que se ocupan los sitios de adsorción, mientras que en la siguiente gráfica (figura 12), se nota un leve ascenso de las fracciones cubiertas a pH 3,0 y 4,0 respecto a la concentración en equilibrio.

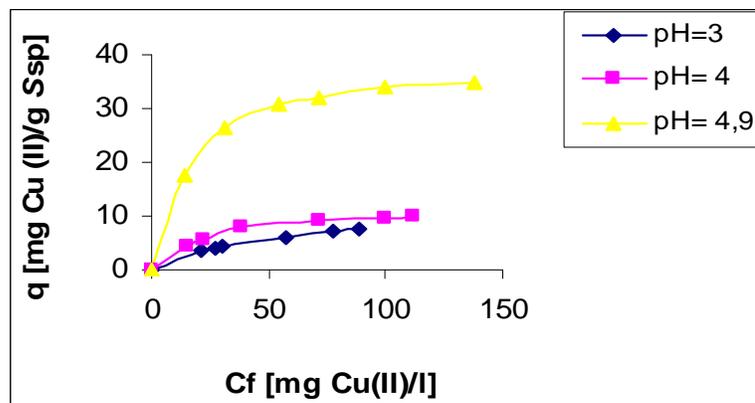


Figura 11. Isothermas de adsorción de Cu (II) en a Ssp 30°C y diferentes pH.

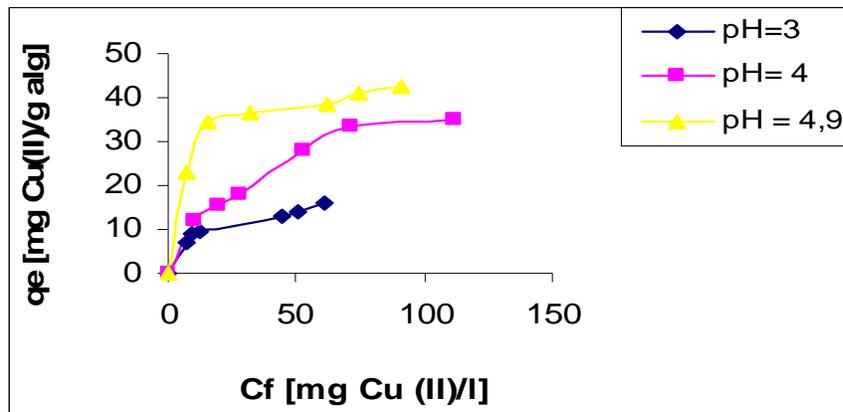


Figura 12. Isothermas de adsorción de Cu (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.

De manera análoga las tablas A5 y A6 muestran los resultados de la capacidad adsorbente que tiene el *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio sobre las soluciones de Ni (II) y Cu (II) los cuales se graficaron en isothermas de adsorción. En la figura 13, se puede observar la isoterma cuando el sistema es con las soluciones de Ni (II) donde se presenta un comportamiento bastante similar a las figuras anteriores ya que la adsorción aumentó a medida que lo hizo el pH y el ascenso de las fracciones cubiertas fue de manera regular sin cambios bruscos con una leve excepción a pH 3,0 donde a medida que se incrementó la concentración hubo una duplicación considerable de dichas fracciones.

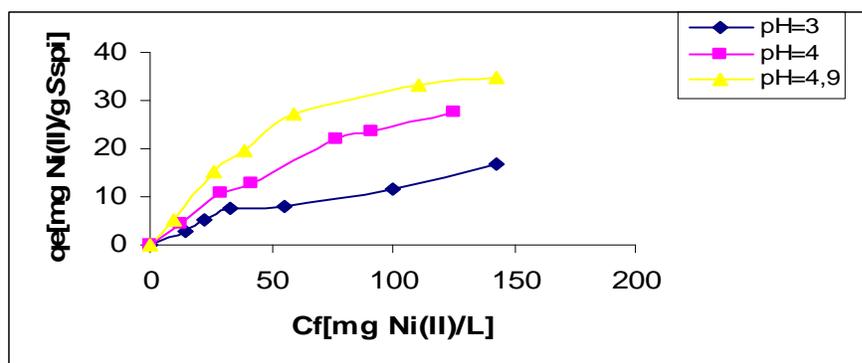


Figura 13. Isothermas de adsorción de Ni (II) en Ssp - inmovilizado con alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.

En la figura 14, se presenta la isoterma cuando se trabajó con las soluciones de Cu (II) mostrándose de igual forma un incremento de la adsorción a medida que se aumentaba el pH, sin embargo, en esta figura también se puede notar una leve superposición de las fracciones cubiertas en un rango de concentraciones comprendidas entre aproximadamente 35 y 45 mg/l. Esta superposición fue desapareciendo a medida que se incrementaron las concentraciones de trabajo dando lugar a figuras que tienen a la horizontalidad a elevadas concentraciones.

Debido a la forma de las isotermas se deduce que el proceso de adsorción es favorable en todos los casos, observándose que la adsorción de ambos metales Cu (II) y Ni (II) es mayor a 4,9 intermedia para pH 4,0 y baja a pH 3,0 a excepción del sistema que muestra la adsorción de Cu (II) *Ssp* - inmovilizado con alginato de sodio donde la adsorción fue intermedia a pH 3,0 y baja a pH 4,0.

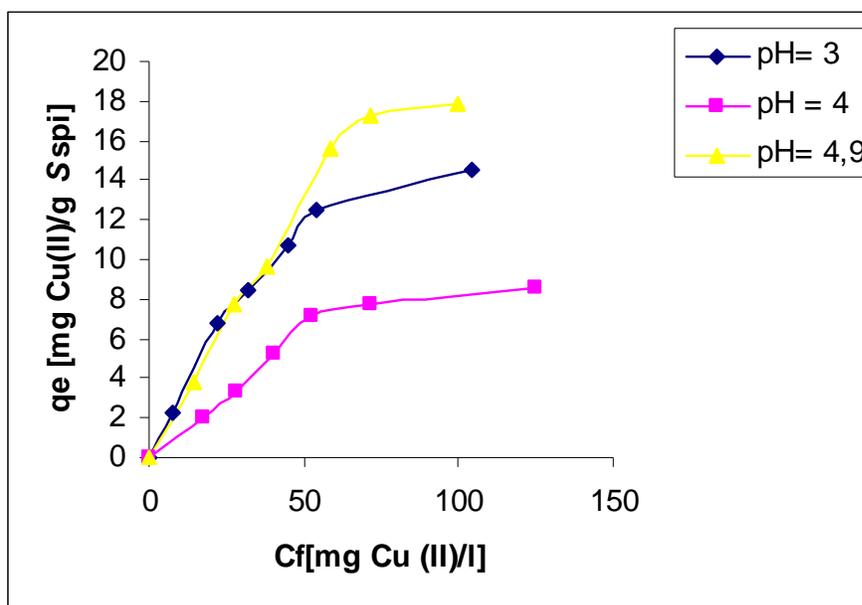


Figura 14. Isotermas de adsorción de Cu (II) en *Ssp* - inmovilizado con alginato de sodio a 30°C y diferentes pH

Análisis de las isotermas de adsorción y captación máxima de Cu (II) y Ni (II) según el modelo de Langmuir y Freundlich.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. Ambos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interacciones entre una sustancia adsorbida y una fase que adsorbe (Volesky, 2003).

En el modelo de Langmuir, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas y se asume, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie de los adsorbentes y por el otro lado, que una vez que el ión ocupe un lugar, no puede ocurrir otra sorción en este mismo sitio (Davis *et al.*, 2003).

Es importante señalar que las experiencias realizadas en el laboratorio siguieron el comportamiento descrito por el modelo de Langmuir, por tanto se graficó $1/q$ vs $1/C_f$, dando como resultado una línea recta de pendiente K_L/q_{\max} y ordenada al origen $1/q_{\max}$. Tomando en cuenta las isotermas de adsorción de Ni (II) en los tres tipos de sorbentes, estas fueron utilizadas para el análisis de isotermas de Langmuir, obteniendo como resultados experimentales los reportados en la tabla A7, observándose que la mejor adsorción fue a pH 4,9. En La figura 15, se presenta la isoterma de Langmuir para el Ni (II) en Ssp donde se puede ver que a medida que aumentó el pH se incrementó la capacidad de adsorción, a pH 3,0 la adsorción fue de 41,66 mg/g, mientras que a pH 4,0 la adsorción aumentó a 81,96 mg/g y finalmente a pH 4,9 fue de 108,6 mg/g.

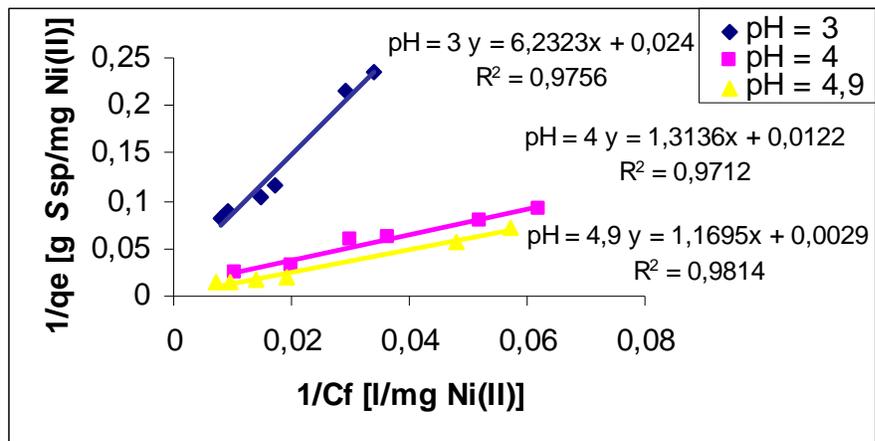


Figura 15. Isothermas de adsorción de Langmuir de Ni (II) en Ssp a 30°C y diferentes pH.

En la figura 16, se presenta de igual manera los valores experimentales de la isoterma de adsorción de Langmuir de el Cu (II) en Ssp, donde se observa la misma tendencia de aumentar la capacidad de adsorción a medida que se incrementa el pH; por ejemplo, a pH 3,0 tenemos que la adsorción fue de 11,58 mg/g, a pH 4,0 fue de 12,78 mg/g y finalmente, a pH 4,9 la adsorción aumentó un poco a 41,15 mg/g.

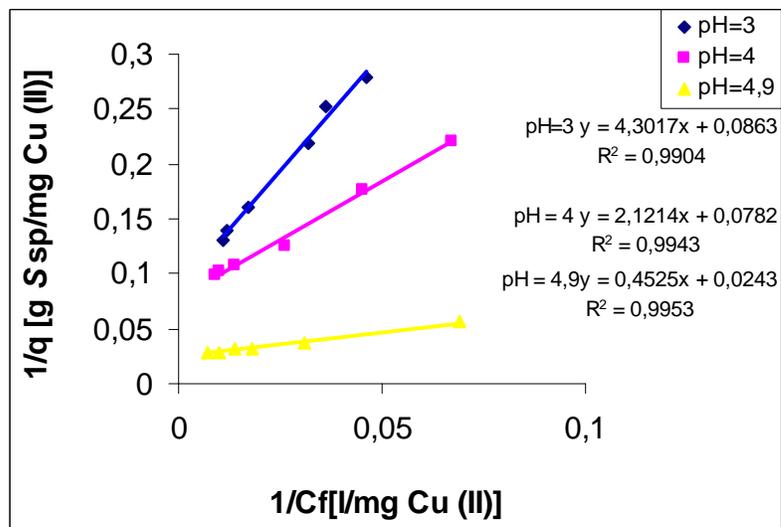


Figura 16. Isothermas de adsorción de Langmuir de Cu (II) en Ssp a 30°C y diferentes pH.

Como se puede observar, el *Sargassum* sp tuvo menor afinidad por el cobre que por el níquel, a pesar de que este último tiene un mayor radio iónico mayor (0,78 Å) que el cobre (0,69 Å) .Esta situación ,también se observa en los valores encontrados por otros investigadores como es el caso de Ping *et al* (2004) ,quienes realizaron estudios de sorción de cadmio, plomo, níquel, cobre y zinc con diferentes biomasas de algas marinas, encontrando que el valor de q_{\max} aumentaba a mayor radio iónico del metal.

En la figura 17, tenemos la gráfica de la adsorción del Ni(II) en alginato de sodio y en la tabla A9 los correspondientes valores experimentales; a un pH de 3,0 la adsorción fue de 30,84 mg/g, cuando se incrementó el pH a 4,0 fue de 30,95 mg/g y para pH 4,9 fue de 45,45 mg/g ,disminuyendo la adsorción con respecto a la presentada en *Sargassum* sp . Los valores encontrados a pH 3,0 y 4,0 son bastante similares lo que sugiere cierta competencia por los sitios activos del biopolímero a esos rangos. Los alginatos tienen un ($pK_a \sim 3,5-4,5$), y Numerosos estudios han mostrado que el pH es un factor preponderante en la biosorción de contaminantes por biomateriales, Se ha observado una importante relación entre la adsorción de contaminantes y la magnitud de la carga negativa en la superficie del adsorbente, la cual está vinculada a la superficie de sus grupos funcionales. A valores de pH menores del pK_a de estos grupos, se podría presentar un fenómeno de acomplejamiento, especialmente mediante grupos carboxilo, fosfatos y ácidos sulfónicos, bajo las formas de proteínas fosfatadas y fucoidanos cuyos pK_a son 3-4 y 1-2 respectivamente (Sheng *et al.*,2004).

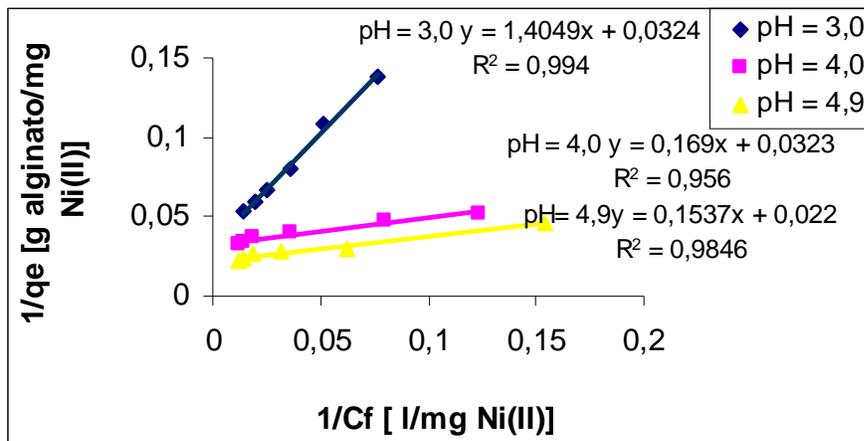


Figura 17. Isotermas de adsorción de Langmuir de Ni (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.

En la figura 18, tenemos la adsorción de Cu (II) sobre el alginato de sodio y en la tabla A10 los valores experimentales; encontramos que a pH 3,0 la adsorción fue de sólo 17,36 mg/g, se incrementó a 40,48 mg/g a pH 4,0 y obtuvo un máximo de 46,51 mg/g a pH 4,9 manteniéndose la tendencia de aumentar a medida que se hace mayor el pH. Sin embargo, al comparar con lo obtenido en *sargassum* sp se nota un leve incremento cuando el sorbente fue este biopolímero. Cabe resaltar que los alginatos presentan grupos carbonilos dispuestos estereoquímicamente como ligandos bidentados, lo que puede influir en la mejor capacidad de adsorción de este sorbente.

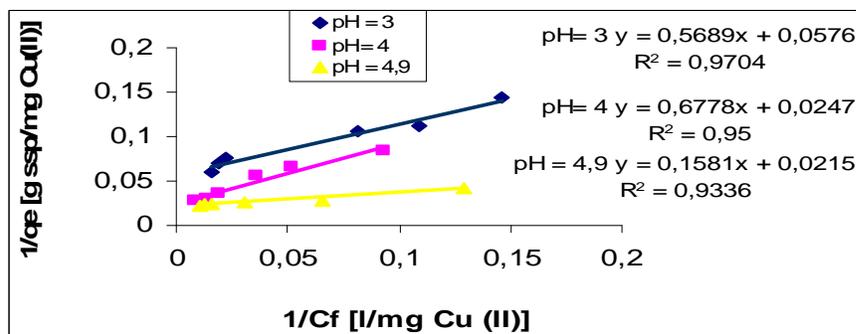


Figura 18. Isotermas de adsorción de Langmuir de Cu (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.

Las capacidades máximas de sorción son diversas, dependiendo fundamentalmente del tipo de biosorbente empleado y de las condiciones de operación, sin embargo, desde el punto de vista práctico es factible usar este sorbente como material de remoción de metales.

En la figura 19, tenemos la grafica de adsorción de Ni (II) en *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio, de igual manera presentamos en la tabla A11 se presentan estos valores de máximos de adsorción, a pH 3,0 la adsorción fue de 34,48 mg/g, a pH 4,0 aumentó a 71,95 mg/g y a pH 4,9 el máximo fue de 98,03 mg/g manteniéndose la característica de aumentar la adsorción junto al incremento de pH.

La figura 20, nos presenta finalmente la adsorción de Cu (II) en *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio, se observa como a los 3 pH hubo un aumento considerable de las capacidades máximas de adsorción comparadas con las obtenidas en *Sargassum* sp y en alginato de sodio, así tenemos que, a pH 3,0 fue de 51,98 mg/g, a pH 4,0 fue de 91,74 mg/g, para aumentar a 114,94 mg/g cuando el pH de trabajo fue de 4,9. Este incremento puede atribuirse al intercambio iónico y las atracciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato que estabilizan las moléculas del *Sargassum* sp, de igual forma se presentan los valores en la tabla 12.

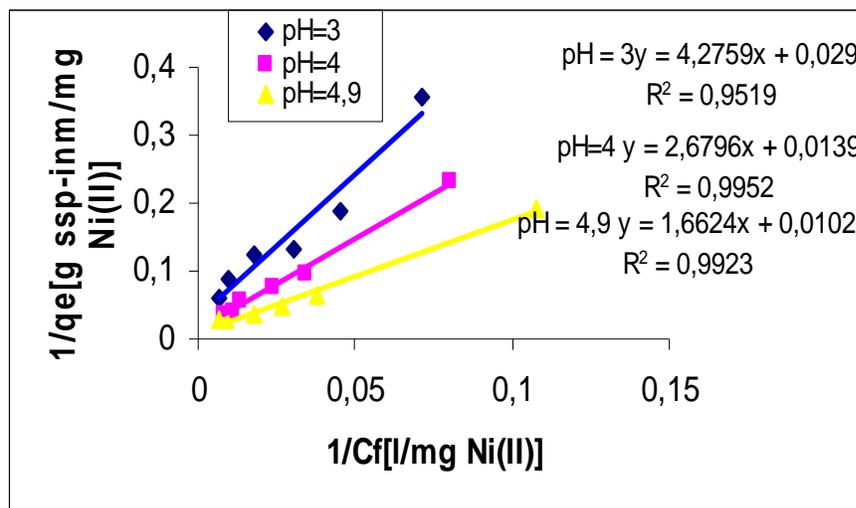


Figura 19. Isothermas de adsorción de Langmuir de Ni (II) en *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.

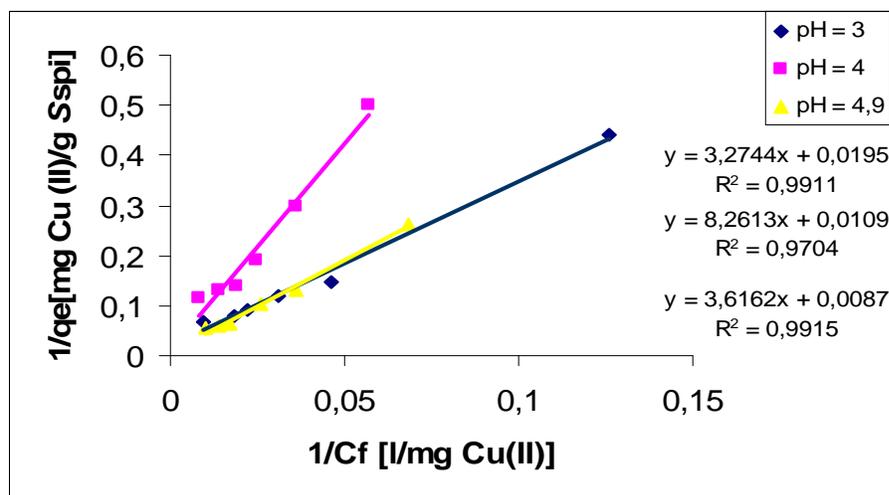


Figura 20. Isothermas de adsorción de Langmuir de Cu (II) en *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.

Comparando cada uno de los resultados obtenidos tenemos que, el Ni (II) presentó mejor adsorción en *Sargassum* sp, luego en *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio y finalmente en alginato de sodio ($Ssp > Sspi > alg$), mientras que el

Cu (II) fue todo lo contrario presentó mejor adsorción en *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio, seguido de alginato de sodio y por último en *Sargassum* sp ($S_{spi} > alg > S_{sp}$), por lo que puede considerarse que es más factible el uso del alga parda para remover níquel, mientras que para remover cobre se puede considerarse mejor usar el alga inmovilizada con el biopolímero.

En el modelo de Freundlich, la capacidad de adsorción es una función exponencial de la concentración. Este modelo, supone que la superficie del sorbente es energéticamente heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se va ocupando el resto; así mismo en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.

Una representación de $\ln q$ frente a $\ln C_f$, debería dar una línea recta de pendiente $1/n$ y ordenada en el origen $\ln K_F$. La figura 21, muestra la representación gráfica de la isoterma de Freundlich para el níquel sobre el alginato de sodio, vemos que los valores experimentales son demasiado bajos comparados con los obtenidos con la isoterma de Langmuir siendo de 2,82 mg/g a pH 3,0, a pH 4,0 la adsorción fue de 2,97 mg/g y finalmente a pH 4,9 fue de 4,40 mg/g. Al comparar los valores de R^2 arrojados por las isotermas de Langmuir y Freundlich observamos que los de Langmuir se aproximan más a la unidad que los del otro modelo, por lo que, se consideró, que la isoterma de Langmuir fue la que mejor se ajustó a los datos experimentales.

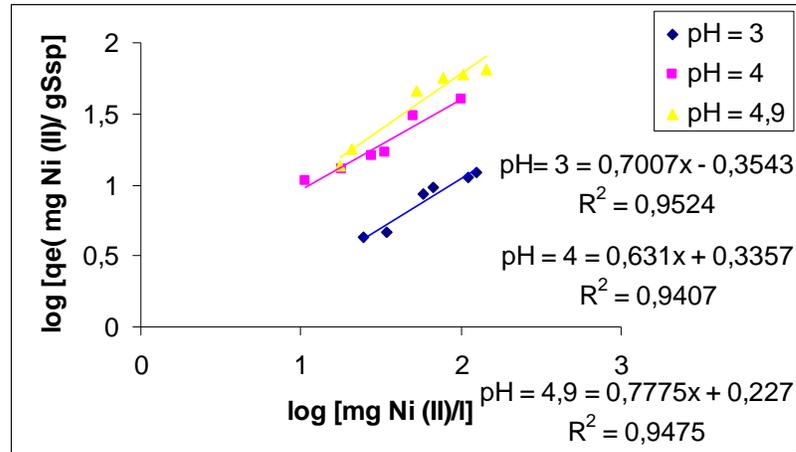


Figura 21. Isoterma de adsorción de Freundlich del Ni (II) en alginato de sodio a 30°C y diferentes pH.

Análisis estadístico.

Se determinó diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las cantidades de Ni (II) adsorbidos por los distintos sorbentes y entre los pH ($p < 0,01$). Un análisis *a posteriori* Duncan ($p < 0,05$) mostró que el *Sargassum* sp y el alginato de sodio presentaron diferencias significativas entre si presentando s de 4,634 y 9,05 a pH =3 y 4 respectivamente, mientras que el *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio tuvo s de 16,82 .Se observa como a medida que se incrementó el pH aumentó la capacidad de adsorción. Estos resultados se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Prueba *a posteriori* Duncan p ($< 0,05$) aplicada a las cantidades de Ni (II) adsorbidas por los distintos sorbentes a diferentes pH.

pH	n	q	s	D
3	18	10,17	4,631	X
4	18	21,22	9,050	X
5	18	33,89	16,82	X

Siendo n=número de datos; q= capacidad de adsorción promedio; s=desviación estándar; D= prueba de Duncan.

En la tabla 3 se observa que en el estudio de pH se tiene un factor de Fisher de 23,15 que es altamente significativo al 99% ,mientras que en el estudio de sorbente se obtuvo un factor de Fisher de 3,94 que es significativo a este nivel de confianza.

Por otra parte en la tabla 4 el análisis estadístico del Cu(II) demostró que la capacidad de adsorción aumentó a medida que se incrementó el pH ,de igual manera se observa que a valores de pH de 3 y 4 hubo mayor homogeneidad que a pH 5 ,así mismo se nota un incremento de la desviación estándar a medida que se incrementaba el pH siendo de 4,605;12,3635 y 25,9069 a valores de pH de 3,4 y 5 respectivamente.

Tabla 3.Comparación de las cantidades de Ni (II) adsorbidos según los sorbentes y el pH.

Fuente	sc	g.l	M _C	F
Efecto				
Sorbente	863,071	2	431,54	3,94*
pH	5075,22	2	2537,61	23,15***
Interacción	774,41	4	193,60	1,77
Residual	4932,41	45	109,61	
Total	11645,1			

Siendo sc=suma de cuadrados; g.l=grados de libertad; M_C=media cuadrada; F=factor de Fisher;* significativo;***altamente significativo.

Tabla 4.Prueba *a posteriori* Duncan p (<0,05) aplicada a las cantidades de Cu (II) adsorbidas por los distintos sorbentes a diferentes pH.

pH	n	q	s	D
3	18	8,7069	4,065	X
4	18	12,3633	9,961	X
5	18	25,9067	12,249	X

Siendo n=número de datos; q= capacidad de adsorción promedio; s=desviación estándar; D= prueba de Duncan.

En la tabla 5 se observa que el efecto de pH presenta un mayor factor de Fisher que el efecto del sorbente siendo ambos de 48,58 y 33,56 respectivamente y a su vez ambos son altamente significativos a un 95% de confianza. Estos resultados concuerdan con lo que se conoce teóricamente demostrándose que el pH es una variable sumamente importante en este tipo de estudios.

Tabla 5. Comparación de las cantidades de Cu (II) adsorbidos según los sorbentes y el pH.

Fuente	sc	g.l	M _C	F
Efecto				
Sorbente	2041,78	2	1020,89	33,56***
pH	2455,73	2	1477,86	48,58***
Interacción	1109,96	4	277,48	9,12**
Residual	1368,91	45	30,4202	
Total	7476,34			

Siendo sc=suma de cuadrados; g.l=grados de libertad; M_C=media cuadrada; F=factor de Fisher;** muy significativo;***altamente significativo.

CONCLUSIONES

Se determinaron algunos metales presentes en el *Sargassum* sp y el metal de mayor proporción fue el aluminio. De igual forma es factible el lavado del alga con HCl para remover algunos metales.

Los espectros infrarrojos tomados a las muestras de los biosorbentes, indican la presencia de algunos grupos funcionales que tienen la capacidad de adsorber ciertos metales.

Se obtuvo el alginato de sodio a partir del *Sargassum* sp con un rendimiento de 24,95%, así como se demostró la capacidad como biosorbente que él posee.

Se demostró la eficiencia del alga parda *Sargassum* sp en adsorber Ni (II) y Cu (II) en solución acuosa.

Los sorbentes utilizados, el *Sargassum* sp, el alginato de sodio y el *sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio presentan máxima capacidad de adsorción a pH 4,9.

En el alginato de sodio es posible que exista una competencia por los sitios activos a un rango de pH de 3,0 a 4,0.

El *Sargassum* sp tratado con alginato de sodio mejoró la capacidad de adsorber iones Cu (II).

Las isothermas de Langmuir son las representaciones matemáticas mas adecuadas para la interpretación de estos sistemas de bioadsorción.

Los análisis por MEB demostraron que el *Sargassum* sp presenta una morfología con formas cúbicas y algunas rectangulares entrelazadas entre ellas , mientras que el alginato de sodio presenta microesferas de variados tamaños y algunas con formas perfectamente esféricas mientras que otras tienen una morfología ovaladas.

El análisis por DSC demostró que existen fenómenos endotérmicos en sitios de diferentes energías.

BIBLIOGRAFÍA

Abel, E; Karim, P; Farol, C. y Holger, J. 2006. Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de Polímeros* ,7 (2):113-126.

Absil, M. y Van Scheppingen, Y.1996. Concentrations of selected heavy metals in benthic diatoms and sediment in the Westerhelde estuary. *Bull. Environ. Contam Toxicol.*, 56: 1008-1015.

Anglada, M. 1997. El cambio global en el medio ambiente. Alfaomega –Marcombo, México 322pp.

Arvizu, D; Hernández, G y Rodríguez, E .1997. Efecto del tipo de precipitación en el proceso de obtención de alginato de sodio: métodos de alginato de sodio y métodos de ácido alginico .*Ciencias Marinas* ,23: 195-207.

Atkinson, B; Bux, F.; Kassam, H. 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*, 24: 129-135.

Baran, E. 1995. Química bioinorgánica. McGraw –Hill/Interamericana de España.

Barisic, D; Lulic, S. y Miletic, P. 1992. Radium and uranio in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters .*Water Research*, 26 (5):607-611.

Basso, M. C; Cerrella, E. G y Cukierman, A. L. 2002 .Empleo de algas marinas para la biosorción de metales pesados en aguas contaminadas. *Avance de Energías renovables y medio ambiente*, 6: 69-74.

Benefield, L.; Judkins, J. y Weand, B. 1982. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Prentice -Hall .Englewood Cliffs, New York. 510 pp.

Brooks, R.; Morrison, R. 1981.Cooper and cobalt in african species of *Aeolanthus* Mart (*Plectranthinae labiatae*) .*Plant and soil*, 1950: 503-507.

Burdin, K. y Bird, K. 1994. Heavy metal accumulation by carrageenan and agar producing algae. *Botánica Marina* 37:467-470.

- Busselburg, D. 1995. Calcium channels as target sites of heavy metals. *Toxicology Letters* 82:25-30.
- Cañizares, R. O. 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 142(3):131-143.
- Chapman, P. M., Rooberg, G. P., and Vigers, G. A. 1982, 'Design of Monitoring Studies for Priority Pollutants,' *J. Wat. Poll. Cont. Fed.* 54:277-292.
- Cossich, E.; Granhen, C.; Massako, T. y Ravagnani, K. 1995. Influência do pH e da temperatura na biossorção do cromo de alga marinha. *Current Science*, 61:37-46.
- Crist R.; Martin, J.; Guptill, P. y Eslinger, J. 1990. Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion Exchange in adsorption and metal displacement by protons. *Environmental Science & Technology*, 24 (3):337-342.
- Davis, T.; Volesky, B. y Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37 (18):4311-4330.
- Da Costa, A.; Tavares, M. A. y Pessoa de Franca, F. 2001. The release of Light metal from a brown seaweed (*Sargassum* sp) during zinc biosorption in a continuous system. *Electronic Journal of Biotechnology*, 4:125-129.
- Dekov, V. M., Komy, Z., Araujo, F., van Put, A. and van Grieken, R.: 1997. Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and groundwater of the Nile (Aswan-Sohag traverse), *The Science of the Total Environment* 20:195-210.
- Dias, F., Queiroz, C., Nascimento, R., Lima, M. 2008. um sistema simples para preparação de microesferas de quitosano. *quim nova*, vol 31(1):160-163
- Fergusson, J. E. 1998. The heavy metals elements chemistry. *Environmental impact and health effects*. 1st. Ed., Pergamon Press, Oxford.
- Forstner, U.; Ahlf, W.; Calmano, W. 1993. Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science Technology* 28(8-9): 307-316.
- Fourest, E.; Roux, J. 1993. Heavy metal biosorption by fungal mycelial byproducts: mechanisms and influence of pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 32:399-403.
- Gadd, G. 1990. The uptake of heavy metals by fungi and yeast. The chemistry and physiology of the process and applications for biotechnology. *Chem & Ind. (Biotechnology)*, 42:420pp.

Gagneten, A. (1999). Efectos del Cu y del pH sobre la adecuación biológica de *Ceriodaphnia dubia* (Richard 1894) (crustacea, cladocera) en experimentos de microcosmos. www.cybertesis.cl/tesis/uchile/2000/Gagneten_al.html/index-frames.htm>(16/01/2008).

Gregg, S. y Sing, K. 1980. Adsorption surface area and porosity. Academic Press .USA. 370 pp.

Hernández-Carmona, G.; Rodríguez-Montesinos, Y.1992. Recirculación del ácido residual de la etapa de pre-extracción en el proceso de obtención de alginato de sodio. *Ciencias Marinas*, 18(1):125-137.

Ho, Y. S.; Ng, J.C.; McKay, G. 2001. Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology*, 36 (2):241-254.

Holan, Z.; Volesky, B. y Prosetyo, L. 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 4:819 pp.

Hutchins, S.; Daridson, M.; Brierley, J.; Brierley, C. 1986. Microorganisms in reclamations of metals. *Annual review of Microbiology* 40:300.

Iqbal, M. y Eadyvean, R. 2004. Biosorption of lead, copper and zinc ions of *loofa* sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Minerals Engineer*, 17(2):100-102.

Jang, L.; Nguyen, D.; Geesey, G. 1995. Selectivity of alginate gel for Cu vs Co. *Water Research* 29(1):10-14.

Jeon, M.; Fujita, H.; Sasaki, M. 2004. Heavy metals in aqueous solutions. *Applied Microbiol. & Biotechnol.* 32:399-400.

Jiménez, E. y Goñi, C. 1999. Evaluación nutricional y efectos fisiológicos de microalgas marinas comestibles. *Arch Latinoamer Nut.*, 49:133pp.

Jouad, M.; Jourjon, F.; Guillanton, G.; Elohami, D. 2005. Removal of metal ions in aqueous solutions by organic polymers: use of a polydiphenylamine resin. *Desalination*, 180(1-3): 270 pp.

Kapoor, A.; Viraraghavan, T. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode. *Water Research*, 32(6):371-380.

Karez, C.; Magalhaes, V.; Pfeifer, W.; Amado, Filho, G. 1994. Trace metal accumulation by algae in Sepetiva Bay, Brazil. *Environmental pollution*, 83:351-369.

Knutsen, W. y Larsen, G. 1993. Course in applied algology, COURSE 6 Alginates. *Instituto de Algologia Aplicada*. Las Palmas, España.

Lee, S.; Jung, C.; Cheng, H.; Lee, M.; Yang, J. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solutions by apple residues. *Process Biochemistry* 33(2):205-222.

Leusch, A.; Holan, Z.; Volesky, B. 1995. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62:255pp.

Levine, I. 1996. *Fisicoquímica*. tomo 1. Cuarta Edición. Mc Graw-Hill Interamericana de España S.A. Madrid-España. 427 pp.

- Liehr, K.; Chen, H.; Lin, S. 1994. Metals removal by algal biofilms. *Wat.Sci. Tech.* 30(11):59-66.
- Matheickal, T.; Yu, Q. 1999. Biosorption of lead(II) and copper (II) from aqueous solution by pre – treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology*, 69:220-221.
- Mckay, G.; Vong, B.; Porter, J. 1998. Isotherms studies for the sorption of metal ions on peat. *Science & Technology* .,16:51-55.
- McHugh, D. 1987. Production, properties and uses of alginates. *Fish tech pap.*, 288:58-115.
- Navarro, A. Ramos, K. y Maldonado, H. 2006. Elucidación del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales, cationes divalentes y superficies activas. *Revista iberoamericana de polimeros*, 7(2);113-117.
- Oyama, N.; Kleinubing, S. y Da Silva ,M. 2005. Bioadsorcão de cadmio em coluna extratora utilizando alga marinha *Sargassum sp.* VI Congreso Brasileiro de Engenharia Química eniciacão Cientifical-7. <www.feq.unicamp.br/cobeqic/tEa> (15/04/2006).
- Pavasant, P.; Apirakitul, R.; Sungkhum, V.; Suthiparinyanont, P.; Wattanachira, S. y Marhaba, T. 2006. Biosorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} using dried marine green macroalgae *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology* 97:2321-2329.
- Prakasham, R. S.; Merrie, J.; Sheela, R.; Saswathi, N. y Ramakrishna, S. V. 1999. Biosorption of chromiun VI by free and immobilized *Rhizopus arrizus*. *Environmental Pollution*, 104:421-427.
- PX. Sheng, YP. Ting, JP. Chen, L. Hong., J. *Colloid, Interface Sci.*, 2004, 131-141 pp.
- Siegel, S. M.; Galum, M.; & Siegel, B. Z. 1990. Filamentous fungi as metal biosorbents :A review. *Wat. Air Soil Pollut.*,53:335 pp.
- Skoog, D.; West, D. & Holler, F. 1995. Química Analítica. Sexta Edición. McGraw-Hill Interamericana de México S.A. México D.F. 610-612 pp.
- Song-Wei, X.; Soong-yi, J.; Yang, L.; Hong, W.; Wei-Kang, Y. 2006. Preparation and catalytic properties of novel alginate-silice-deshydrogenase hybrid biocomposite yeast. *Ind. Eng. Res.* 45:511pp.
- Tineo, P. 2004. Estudio comparativo sobre la adsorción de iones Cd(II), Cr(III) y Ni(II) por tres tipos de sorbentes. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Volesky, B. 2003. Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71:179190.
- Volesky, B.; Holan, Z. 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, 11;230 pp.
- Whitten, K.; Davis, R. & Peck, M. 1998. Química General. McGraw-Hill Interamericana de España S.A. Madrid, España. 112 pp.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	EVALUACION DE ALGAS PARDAS (Sargassum sp) PARA LA BIOADSORCIÓN DE IONES Cu^{2+} Y Ni^{2+} EN SOLUCION ACUOSA
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Enfred Rafael Rodríguez Rodríguez	CVLAC	14.767.864
	e-mail	enfredrodriguez@hotmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Bioadsorción
Sargassum sp
Alginato

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Fisicoquímica

Resumen (abstract):

Se estudió la capacidad de adsorción de los iones Ni(II) y Cu(II) en tres tipos de sorbentes: *Sargassum* sp, alginato de sodio y el *Sargassum* sp inmovilizado con el alginato de sodio a pH 3,0;4,0 y 4,9 a una temperatura fija de 30°C y un tiempo de contacto de 6 horas. Los resultados obtenidos fueron analizados según el modelo de Langmuir y Freundlich, siendo el primero el que mejor se ajustó a los resultados experimentales. Mediante el método de análisis de Langmuir para isoterma de adsorción, se obtuvo la máxima capacidad de adsorción de cada sorbente: para el *Sargassum* sp la máxima capacidad de adsorción se presenta a pH 4,9, la cual es para Ni(II) 108,6mg/g y 34,12mg/g para el Cu(II); de igual manera el alginato de sodio obtenido a partir del *Sargassum* sp mostró una mayor capacidad de adsorción a pH 4,9, siendo 45,45mg/g para el Ni(II) y 46,51mg/g para el Cu(II). El *Sargassum* sp inmovilizado con alginato de sodio mantuvo la misma tendencia de presentar máximos de adsorción a medida que se incrementaba el pH, siendo 98,03mg/g para el níquel (II) y 114,94mg/g para el Cu(II) cuando el pH fue de 4,9. Mediante la técnica de espectroscopia de absorción de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), se identificaron los grupos funcionales existentes en el alga y en el alginato de sodio los cuales fueron C=O, C-O-C, COOH. El análisis por microscopía electrónica de barrido demostró que el *Sargassum* sp presenta morfologías cúbicas y rectangulares mientras que el alginato de sodio presenta morfologías esféricas y ovaladas. De igual manera el análisis por DSC demostró que los cristales de alginato de sodio empiezan a fundir a una temperatura de 89,69°C.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Francisco López	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	2112768
	e-mail	flopez200@yahoo.com
	e-mail	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2009	12	09
------	----	----

Lenguaje: Spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
ENFREDR.doc	Aplication/MSWord

Alcance:

Espacial: Internacional (Opcional)

Temporal: Temporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio:

Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

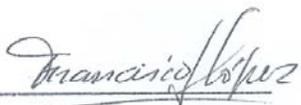
Yo, Enfred R. Rodríguez R., portador de la C.I. N° 14 767 864 , autorizo a la biblioteca central de la UDO- Sucre la utilización de mi trabajo de grado, para ser publicada en su totalidad.



AUTOR 1

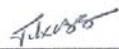
AUTOR 2

AUTOR 3



TUTOR

AUTOR 4



JURADO 1



JURADO 2

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS:



REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
UNIVERSIDAD DE ORIENTE
Escuela de Post-Grado
Departamento de Química