

Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

**“Remoción de  $Hg^{2+}$  en agua mediante un compósito magnético sintetizado a partir de *Sargassum* spp. con injerto de EDTA”**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

**Presenta:**

I. Q. en M. Jessica Viridiana Urbina Arroyo

**Dirigido por:**

Dr. Aldo Amaro Reyes

**Co-Directora:**

Dra. Diana Issell Sandoval Cárdenas

Centro Universitario, Querétaro, Qro., México

Julio 2022



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Química  
Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

**“Remoción de  $Hg^{2+}$  en agua mediante un compuesto magnético sintetizado a partir de *Sargassum* spp. con injerto de EDTA”**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de Maestro en Ciencia y Tecnología Ambiental

Presenta:

I. Q. en M. Jessica Viridiana Urbina Arroyo

Dirigido por:

Dr. Aldo Amaro Reyes

Co-Dirigido por:

Dra. Diana Issell Sandoval Cárdenas

Dr. Aldo Amaro Reyes

Presidente

Dra. Diana Issell Sandoval Cárdenas

Co-directora

Dr. José Alberto Rodríguez Morales

Secretario

Dr. Jorge Noel Gracida Rodríguez

Vocal

Dr. Héctor Paul Reyes Pool

Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro., México

Julio, 2022

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo se realizó con apoyo de una beca CONACYT número 1002093 y de un Proyecto FOPER 2021.

Por su aportación al análisis de las muestras,

A la Ma. Lourdes Palma Tirado, Unidad de Microscopía Electrónica de Transmisión,  
Instituto de Neurobiología, Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Dra. Sarai Esmeralda Favela Camacho, Instituto de Ingeniería y Tecnología,  
Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

A la Dra. Teresita Arredondo Ochoa, Laboratorio Especializado en Análisis de Alimentos,  
Posgrado de Alimentos de la Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro.

# ÍNDICE

Sección	Página
ÍNDICE DE CUADROS .....	1
ÍNDICE DE FIGURAS .....	2
DECLARACIÓN.....	3
RESUMEN.....	4
ABSTRACT .....	5
1. INTRODUCCIÓN .....	6
2. ANTECEDENTES .....	8
2.1. Aguas residuales .....	8
2.2. Mercurio como contaminante del agua.....	9
2.3. Tratamiento de metales pesados en aguas residuales.....	9
2.3.1. Técnicas convencionales .....	9
2.3.2. Técnicas no convencionales .....	11
2.4. Materiales nuevos para remoción de metales pesados en tratamiento de aguas por adsorción .....	14
2.4.1. Compósitos .....	14
2.4.2. Quitosano.....	14
2.4.3 Alginato .....	17
2.4.4. <i>Sargassum</i> spp .....	19
2.4.5. Nanopartículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ).....	20
3. HIPÓTESIS .....	22
4. OBJETIVOS.....	23

4.1. Objetivo general.....	23
4.2. Objetivos específicos.....	23
5. METODOLOGÍA.....	24
5.1. Obtención de <i>Sargassum</i> spp .....	24
5.2. Preparación de <i>Sargassum</i> spp.....	24
5.3. Solubilización de <i>Sargassum</i> spp .....	24
5.4. Síntesis del compósito de sargazo con nanopartículas magnéticas funcionalizado con EDTA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Sargazo@EDTA) .....	25
5.5. Evaluación de la adsorción de $\text{Hg}^{2+}$ por el $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Sargazo@EDTA.....	26
5.6. Efecto del pH, el tiempo y la temperatura sobre la capacidad de adsorción de $\text{Hg}^{2+}$ por el compósito .....	27
5.7. Evaluación de los ciclos de reuso del compósito.....	28
5.8. Identificación de grupos funcionales de los compósitos .....	28
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
6.1. Solubilización de <i>Sargassum</i> spp .....	29
6.2. Síntesis del compósito de sargazo con nanopartículas magnéticas funcionalizado con EDTA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Sargazo@EDTA) .....	30
6.4. Efecto del pH, el tiempo y la temperatura sobre la capacidad de adsorción de $\text{Hg}^{2+}$ por el compósito .....	35
6.5. Evaluación de los ciclos de reuso del compósito.....	37
6.6. Identificación de grupos funcionales de los compósitos .....	38
7. CONCLUSIONES.....	41
8. REFERENCIAS.....	42

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1. Adsorbentes de metales pesados .....	12
2. Diseño central compuesto para evaluar el efecto de la concentración del glutaraldehído, nanopartículas y EDTA sobre la capacidad de adsorción de mercurio .....	26
3. . Rendimiento de sólidos y masa atraída por imán de los compósitos magnéticos con y sin EDTA .....	32
4. Análisis de variancia (ANOVA) de la metodología de superficie de respuestas para síntesis del nanocompósito de sargazo con nanopartículas magnéticas funcionalizado con EDTA maximizando la capacidad de adsorción de Hg <sup>2+</sup> .....	33

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Esquema de entradas y salidas de agua provenientes de los diferentes sectores elaborado con base en la información de Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2018).....	8
2. Estructura de quitosano, propia .....	15
3. Estructura de alginato, propia .....	18
4. Solubilidad de <i>Sargassum spp.</i> con diferentes soluciones.....	30
5. Esquema de síntesis del compuesto magnético y proceso de quelamiento del mercurio .....	31
6. Superficie de respuesta del efecto de Glutaraldehído % p v <sup>-1</sup> vs EDTA (g/mL) sobre la capacidad de adsorción de mercurio (mg Hg <sup>2+</sup> g <sup>-1</sup> compuesto). Las nanopartículas magnéticas tienen un valor fijo de 1% p v <sup>-1</sup> .....	34
7. Superficie de respuesta del efecto de Glutaraldehído % p v <sup>-1</sup> vs Nanopartículas magnéticas % p v <sup>-1</sup> sobre la capacidad de adsorción de mercurio (mg Hg <sup>2+</sup> g <sup>-1</sup> compuesto). El EDTA tiene un valor fijo de 0.5 g ml <sup>-1</sup> .....	34
8. Superficie de respuesta del efecto de Nanopartículas magnéticas % p v <sup>-1</sup> Vs. EDTA g ml <sup>-1</sup> sobre la capacidad de adsorción de mercurio (mg Hg <sup>2+</sup> g <sup>-1</sup> compuesto). El glutaraldehído tiene un valor fijo de 0.6 % p v <sup>-1</sup> .....	35
9. Capacidad de adsorción de Hg <sup>2+</sup> a pH 3, 5 y 7 durante 24 h .....	36
10. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción mg g <sup>-1</sup> después de 24 h.....	37
11. Adsorción relativa de mercurio utilizando 50 mg de compuesto magnético en 10 mL de 100 mg L <sup>-1</sup> de Hg <sup>2+</sup> a lo largo de 4 ciclos de lavado con NaOH o HCl 0.1M. ....	38
12. Espectros FT-IR de (a) sargazo, (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Sargazo, (c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Sargazo@EDTA y (d) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Sargazo@EDTA≡Hg <sup>2+</sup> .....	40

## **DECLARACIÓN DE ESTUDIANTE**

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.



Urbina Arroyo Jessica Viridiana



## RESUMEN

El mercurio es un metal pesado tóxico y bioacumulable que compromete la salud de los seres vivos. Los métodos tradicionales para remoción de  $\text{Hg}^{2+}$  son costosos debido a que usan materias primas de un solo uso. El uso de residuo de sargazo (*Sargassum* sp.) como material adsorbente aunado a nanopartículas magnéticas y EDTA permitiría remover el  $\text{Hg}^{2+}$  y recuperar el material adsorbente con un imán para realizar ciclos consecutivos de remoción. El objetivo del presente trabajo fue determinar la capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  en agua utilizando un compuesto de extracto de sargazo con inserción de ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) y nanopartículas magnéticas. Primero, se evaluó la solubilidad del sargazo con 0.5, 1.5 y 2.5 % de NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  HCl y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a 60 y 80°C. El efecto de la relación de extracto de sargazo, nanopartículas magnéticas, glutaraldehído y EDTA durante la síntesis del compuesto magnético sobre la capacidad de adsorción de mercurio fue evaluada mediante la metodología de superficie de respuesta. Posteriormente, se determinó el efecto del pH, la temperatura y el tiempo, un factor a la vez y de forma consecutiva, sobre la capacidad de adsorción del compuesto. Finalmente, se evaluó la capacidad de adsorción del compuesto en 4 ciclos consecutivos. Los cambios en los grupos funcionales del compuesto se identificaron mediante FTIR. La mayor solubilidad del extracto de sargazo se alcanzó usando una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 2.5 % a 60 °C. La máxima capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  se obtuvo con 1% glutaraldehído, 1.3% nanopartículas de magnetita y 0.6 mg g<sup>-1</sup> EDTA, la cual se describió con una ecuación polinomial de segundo grado ( $R^2= 96.2$ ). El rendimiento de sólidos para el compuesto magnético funcionalizado fue de  $73.03 \pm 18.5$  %. La máxima capacidad de adsorción de mercurio fue de 29.8 mg  $\text{Hg}^{2+}$  / g compuesto magnético funcionalizado, a pH 5 y 25 °C durante 12 h. La adsorción del compuesto disminuyó por debajo del 50 % tras el segundo ciclo de reuso con lavados de NaOH y HCl. Los grupos hidroxilo, carboxilo, amino y sulfonato presentes en el compuesto magnético intervienen en la adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$ . Es posible transformar un residuo de *Sargassum* spp., en un compuesto magnético funcionalizado con EDTA con capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  que puede ser recuperado mediante un campo magnético y ser usado como tratamiento de agua contaminada con mercurio.

**Palabras clave:** Adsorción, tratamiento de aguas, sargazo, mercurio, nanopartículas magnéticas.

## ABSTRACT

Mercury is one of the most toxic heavy metals, since it is also bioaccumulative, it compromises the health of living beings on the top of the food chain. Traditional methods for aqueous  $\text{Hg}^{2+}$  removal use single use raw materials making them expensive. *Sargassum sp.* is a macroalgae that is considered a waste, but that could be used as an adsorbent material. This work aimed to determine the adsorption capacity of aqueous  $\text{Hg}^{2+}$  using a sargassum extract composite with insertion of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and magnetic nanoparticles. First, the *Sargassum sp.* solubility was evaluated with 0.5, 1.5 and 2.5 % of NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  HCl and acetic acid at 60 and 80°C. The composite's optimal synthesis ratio of sargassum extract, magnetic nanoparticles, glutaraldehyde and EDTA were evaluated with a response surface methodology to maximize the aqueous  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption capacity. Then, the pH, time and temperature effect on aqueous  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption capacity of the composite were also determined one factor at a time and consecutively. Finally, the aqueous  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption capacity of the composite was evaluated after four consecutive cycles. Changes in the functional groups of the composite were identified by Fourier transform infrared spectroscopy. The highest solubility of the sargassum extract was achieved using a 2.5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution at 60 °C. The maximum aqueous  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption capacity was achieved with 1.0 % glutaraldehyde, 1.3 % magnetite nanoparticles and 0.6 mg g<sup>-1</sup> EDTA, which was described with a second-degree polynomial equation ( $R^2= 96.2$ ). The maximum aqueous  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption capacity was 29.8 mg  $\text{Hg}^{2+}$  per gram of functionalized magnetic composite at 25°C, pH 5 after 12 h. However, in consecutive reuse cycles with HCl or NaOH intermediate washes, the adsorption of the magnetic composite decreased below 50% after the second cycle. The hydroxy, carboxy, amino and sulfonate groups present in the magnetic compound are involved in the adsorption of aqueous  $\text{Hg}^{2+}$ . It is possible to transform a harmful waste such as *Sargassum spp.*, into an EDTA functionalized magnetic composite with aqueous  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption capacity, that can be magnetically recovered and therefore be used for treatment of mercury contaminated water.

Keywords: Adsorption, water treatment, *Sargassum spp.*, mercury, magnetic nanoparticles.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las descargas irregulares de aguas provenientes de minería y área metal-mecánica (recubrimientos metálicos, electrónica, fundición, etc.) son un grave problema de contaminación por metales pesados a nivel mundial; su detección, cuantificación y remoción son vitales para tener un ecosistema limpio (Lone et al., 2019). La falta de seguimiento en normatividad de desechos de aguas residuales industriales y los altos costos de los métodos tradicionales de tratamientos para remoción de metales (precipitación química, electrodiálisis, ósmosis inversa e intercambio iónico, etc.) son consecuentes del incremento de disposición inapropiada de aguas contaminadas por tales metales, lo cual provoca un impacto perjudicial en salud pública y vida acuática (Peng et al., 2012; Caviedes et al., 2015). Es importante buscar nuevas alternativas con base en el aprovechamiento de recursos naturales y modificación de materias primas que mejoren la relación costo-calidad en la eficiencia de tratamiento de aguas (Lee, Robinson y Chong, 2014).

*Sargassum* spp. es considerado como “fenómeno prioritario” por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por ser una problemática ambiental y económica para el país debido a que la acumulación de sargazo no permite el paso de luz al ecosistema marino y también causa una disminución de turismo (CONACYT, 2019; Saldarriaga et al., 2020). Así mismo, en el año 2019 se constituyó un “Programa Caribeño sobre el Sargazo”, donde se involucran la Asociación de Estados del Caribe, el cual promueve difusión de conocimiento para el aprovechamiento de esta macroalga (Interreg, 2019).

Esta macroalga contiene polisacáridos que son conformados por los grupos funcionales hidroxilo, amino y carboxilo que pueden ser aprovechados para su empleabilidad en procesos de remoción de metales pesados gracias a su capacidad de adsorción (Saldarriaga et al., 2020). Sin embargo, las características de adsorción y empleabilidad de *Sargassum* spp. en el tratamiento de aguas aún no son comparables con las tecnologías tradicionales. Por lo anterior, es necesario

modificar a *Sargassum* spp. para incrementar la eficiencia de remoción de iones metálicos, recuperación y reúso en los sistemas de tratamiento de aguas. La inserción de agentes complejantes como el ácido dimercaptosuccínico (DMSA) y ácido etilendiaminotetracético (EDTA) pueden potenciar la captura de  $\text{Hg}^{2+}$ , ya que éstos han sido utilizados exitosamente para complejar mercurio (Aaseth et al., 2014). Así mismo, la unión química de las cadenas poliméricas (reticulación o entrecruzamiento) de *Sargassum* spp. juega un rol importante para mejorar la eficiencia de remoción de metales pesados y las condiciones de operación en la adsorción (Chen et al., 2019; Lone et al., 2019). El objetivo del presente trabajo es desarrollar un compósito magnético con base en *Sargassum* spp. con injerto de un agente quelante (DMSA) con capacidad de remoción de  $\text{Hg}^{2+}$  bajo condiciones aplicables al tratamiento de aguas residuales industriales.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Aguas residuales

La demanda de agua ha incrementado el último siglo de manera significativa debido al aumento de población. También hay un crecimiento en la actividad industrial que es causa de contaminación alrededor del mundo, se estima que en la próxima década la deficiencia de agua limpia será alarmante (Karim et al., 2019; Verma y Balomajumder, 2020). En la Figura 1 se puede observar el volumen de agua utilizado en diferentes sectores, dentro de ellas el sector industrial donde solo una mínima parte de las aguas residuales son tratadas, siendo retornadas al ambiente solo una décima parte de las aguas que se utilizan (CONAGUA, 2018).

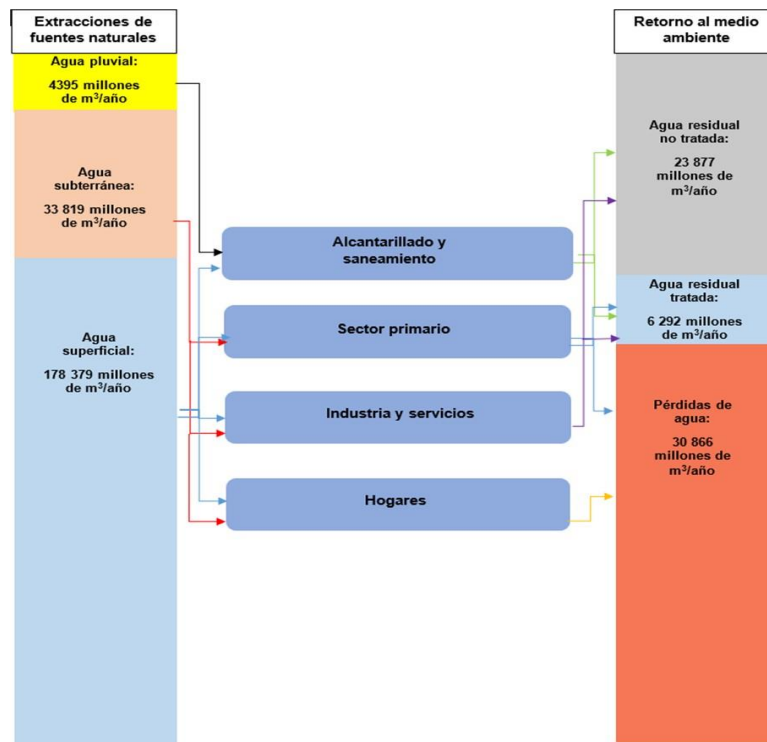


Figura 1. Esquema de entradas y salidas de agua provenientes de los diferentes sectores elaborado con base en la información de Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2018).

Los metales pesados son contaminantes que se pueden remover mediante tratamiento de aguas, la importancia de su remoción recae en su alta toxicidad y el

peligro biológico que representan (Burakov et al., 2018). Estos metales interrumpen la función enzimática, y forman enlaces con los grupos amino y carboxílicos de las proteínas (Manahan, 1999; CONAGUA, 2018).

## **2.2. Mercurio como contaminante del agua**

Los metales pesados son los contaminantes que se pueden encontrar fácilmente tanto en suelo como en agua, generando de esta manera impacto al medio ambiente, dentro de esta categoría de metales se encuentran el Cu, Zn, Hg, Cd, Pb, Sn, etc. (Bukarov et al., 2018). El mercurio es uno de los metales más tóxicos, se metila en agua dulce y de mar, provoca daño en riñones, temblores, insuficiencia respiratoria y síntomas psicopatológicos por interrupción de procesos metabólicos en el cerebro (Manahan, 1999; EPA, 1988). Los efectos sobre la salud del metilmercurio son la pérdida de la visión periférica, falta de coordinación de movimientos, disfunción de habla, debilidad muscular y problemas cardiovasculares (EFSA, 2015). El rango de concentración de  $Hg^{2+}$  en residuos de aguas industriales es de 1-3 mg L<sup>-1</sup>, mientras que la Organización Mundial de la Salud reportó que la concentración en agua a la cual puede presentar afecciones a la salud es de 0.006 mg L<sup>-1</sup> (Nasir et al., 2019, EFSA, 2012). Por consiguiente, es importante llevar a cabo un tratamiento de aguas para remover metales pesados como acción preventiva de contaminación de cuerpos de agua naturales y afectación a la salud pública.

## **2.3. Tratamiento de metales pesados en aguas residuales**

El tratamiento de metales pesados en aguas residuales puede ser clasificado en técnicas convencionales y las no convencionales. Las primeras son las que se emplean de manera habitual y generan contaminación secundaria; las no convencionales son técnicas con innovación de proceso (Caviedes et al., 2015).

### **2.3.1. Técnicas convencionales**

Las técnicas convencionales más reconocidas en la actualidad por su eficiencia para remoción de metales pesados son las de filtración por membrana, precipitación

química, ósmosis inversa e intercambio iónico, no obstante, generan contaminación secundaria y el mantenimiento de los procesos es costoso (Caviedes et al., 2015; Vardhan, Kumar y Panda, 2019).

### **Filtración por membrana**

En los procesos de separación por membrana, el mecanismo de exclusión por tamaño de partícula, características químicas, porosidad y fuerza mecánica tienen un rol importante en el desempeño para tratamiento de aguas. Las ventajas de la filtración por membrana es que son eficientes para remover sólidos suspendidos, compuestos orgánicos y metales pesados (Abdullah et al., 2019). Dentro de las tecnologías de membrana se encuentran la electrodiálisis, membranas compuestas de película delgada (TFC, por sus siglas en inglés), microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, membranas líquidas, pervaporación, ósmosis inversa, etc. La desventaja es el costo traducido en energía empleada para bombear los líquidos y el taponamiento de la membrana, causando pérdida de flujo, incremento de presión transmembrana y degradación del material de la membrana (Abdullah et al., 2019; Liao et al., 2018).

### **Precipitación química**

Esta técnica es utilizada por su facilidad de operación y bajo costo, aunque la precipitación por sulfuros e hidróxidos se limita por intervalos de pH en los que se pueden remover los metales. Las desventajas de esta técnica es que requiere gran cantidad de reactivos, generan lodos y libera vapores peligrosos cuando la matriz se encuentra a pH ácidos, la presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento, no presenta selectividad (Vardhan, Kumar y Panda, 2019).

### **Intercambio iónico**

Las resinas de intercambio iónico más comunes son aquellas que tienen grupos funcionales como ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos, existe un intercambio iónico en donde se libera  $H^+$  para permitir la complejación de los grupos funcionales con el metal. Las principales desventajas de este método es que solo es eficiente

para bajas concentraciones de metales, es sensible a cambios de pH ya que una disminución en el pH puede afectar la afinidad por los iones metálicos, dentro de sus ventajas se tienen la alta selectividad, eliminación de metales a bajas concentraciones y recuperación de metales por electrólisis (Abdullah, et al., 2019).

### **2.3.2. Técnicas no convencionales**

El desarrollo de nuevas tecnologías ha incrementado conforme el tiempo avanza, se busca la ampliar la gama de posibilidades en el ámbito de tratamiento de aguas según los posibles contaminantes que puedan contener los residuos, debido a los factores económicos, de reuso, selectividad y compatibilidad con el medio ambiente (Lee, Robinson y Chong, 2014). La fotocátalisis heterogénea y adsorción son técnicas con potencial para el tratamiento de metales pesados en el tratamiento de aguas.

#### **Fotocatálisis heterogénea**

Semiconductores son empleados en dónde ocurre una transferencia de carga a través de una interfase heterogénea (sólido – líquido), se generan radicales que reducen los metales. Dentro de sus ventajas se encuentra que se pueden tratar metales y compuestos orgánicos, es fácil de operar y es eficiente en el tratamiento de aguas. Dentro de sus desventajas es que depende de la radiación UV, lo cual implica variaciones climatológicas, no es efectivo para bajas concentraciones de contaminantes y es necesario el uso de catalizadores (Garcés et al., 2004).

#### **Adsorción**

La adsorción es el proceso en el cual un adsorbato (en este caso el contaminante) se acumula sobre la superficie de un sólido, el adsorbente, y se forma una película mediante los enlaces entre el adsorbato y adsorbente. El carbón activado, zeolitas, arcillas, residuos sólidos industriales y biomateriales son considerados como adsorbentes convencionales (Burakov, et al., 2018). Los principales factores que afectan la capacidad de adsorción son la concentración inicial de pH, temperatura,



tiempo de contacto, área superficial y cantidad de adsorbente (Ahmad et al., 2015; Jaspal y Malviya, 2020).

La adsorción de metales pesados, mediante diferentes tipos de adsorbentes se pueden observar en el Cuadro 1. *Sargassum* spp. presenta adsorciones de diferentes metales divalentes, dentro de ellos, mercurio.

Cuadro 1. Adsorbentes de metales pesados

Contaminante	Adsorbente	Dosis inicial (g L <sup>-1</sup> )	Capacidad de adsorción (mg g <sup>-1</sup> )	pH	Temperatura (°C)
Hg <sup>2+</sup>	<i>Cistoseyra baccata</i>	2.5	329	6	25
Hg <sup>2+</sup>	Bagazo de caña de azúcar	5	35.7	4	20
Hg <sup>2+</sup>	Cáscara de mandarina tratada con NaOH	5	23.3	5	20
Hg <sup>2+</sup>	Cáscara de mandarina	5	19.0	5	25
Hg <sup>2+</sup>	<i>Sargassum glauscescens</i>	No reportado	189 ppb	5	23-25
Pb <sup>2+</sup>	Compósito de quitosano-Mg-Al	1	333.3	3-6	25
Pb <sup>2+</sup>	<i>Sargassum</i> spp.	1	303	5	NR
Pb <sup>2+</sup>	Nanofibras de alcohol polivinílico/quitosano	1	266.1	7	25
Pb <sup>2+</sup>	<i>Sargassum</i> spp.	4	266	2-7	24.8
Pb <sup>2+</sup>	Compósito de quitosano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -EDTA	0.2	220	3	22-25

Pb <sup>2+</sup>	<i>Sargassum</i> spp.	1	71.6	5	NR
Contaminante	Adsorbente	Dosis inicial (g L <sup>-1</sup> )	Capacidad de adsorción (mg g <sup>-1</sup> )	pH	Temperatura (°C)
Pb <sup>2+</sup>	Peat moss	1	40	NR	NR
Cd <sup>2+</sup>	Nanofibras de alcohol polivinílico/quitosano	1	148.8	7	25
Cd <sup>2+</sup>	Compósito de quitosano-Mg-Al	1	140.8	3-6	25
Cd <sup>2+</sup>	<i>Ulva Ohnoi</i> tratada alcalinamente	1	90.7	7.8	20
Cd <sup>2+</sup>	Compósito de quitosano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -EDTA	0.2	79.4	3-10	22-25
Cd <sup>2+</sup>	<i>Ulva Ohnoi</i>	1	61.9	7.8	20
Cd <sup>2+</sup>	<i>Gelidium sesquipedata</i>	2	18	5.3	20
Cd <sup>2+</sup>	Peat moss	1	5.8	NR	NR
Cu <sup>2+</sup>	Hidrogel de carboximetilquitosan-caolinita	1	180-200	2.5-6	35
Cu <sup>2+</sup>	Compósito de quitosano-cisteína-glutaraldehído	0.4	156.5	5	22-40
Cu <sup>2+</sup>	Compósito de celulosa-quitosano	2	65.8	5	NR
Cu <sup>2+</sup>	Peat moss	1	23	NR	NR
Cu <sup>2+</sup>	<i>Cynodon dactylon</i>	2	18	6-7	20
Cr <sup>6+</sup>	Compósito de Piedra pómez- MgCl <sub>2</sub>	6	105.3	1	NR
Cr <sup>6+</sup>	Piedra pómez	6	87.7	1	NR
Cr <sup>6+</sup>	<i>Oedogorium hatei</i>	0.1-1.0	31	1-4	44.8

Cr <sup>6+</sup>	Peat moss	1	23	NR	NR
Cr <sup>6+</sup>	Quitosano	13	7.9	3	24.85

NR = no reportado. De Gisi et al.,2016

## **2.4. Materiales nuevos para remoción de metales pesados en tratamiento de aguas por adsorción**

Algunos biomateriales tienen capacidad de adsorción de metales; sin embargo, la eficiencia de captura se puede incrementar mediante el desarrollo de “nuevos materiales” como los compósitos.

### **2.4.1. Compósitos**

Un material puede ser considerado compósito cuando se tiene un material considerado como matriz y se combina con otro para mejorar sus propiedades químicas o físicas. Un nanocompósito, de igual manera está conformado por una matriz que puede ser cerámica, metálica o polimérica, y a ésta se le adicionan nanopartículas para aprovechar sus propiedades (Nasir et al., 2019; Jaspal y Malviya, 2020).

El quitosano es un biopolímero, como el alginato, más estudiado como matriz para desarrollar compósitos y nanocompósitos en el diseño de materiales para ser empleados en los procesos de tratamientos de aguas (Nasir et al., 2019). Se han obtenido mejores resultados en la funcionalidad de estos materiales que en los polímeros sin tratar. Por ello es que en este estudio se propone la generación de un material compósito, esperando mejorar su capacidad de adsorción y la facilidad de recuperación mediante magnetismo.

### **2.4.2. Quitosano**

El quitosano (Figura 2) es un polisacárido obtenido por la deacetilación de la quitina, es de carácter catiónico, la presencia de grupos amino libres permite que pueda funcionalizarse, comúnmente se entrecruza con glutaraldehído mediante la reacción con los grupos amino para mejorar sus propiedades mecánicas (Arévalo-Cid et

al.,2021). Las variables más importantes del entrecruzamiento son el tipo de agente entrecruzante y grado de entrecruzamiento (Nabel et al., 2020).

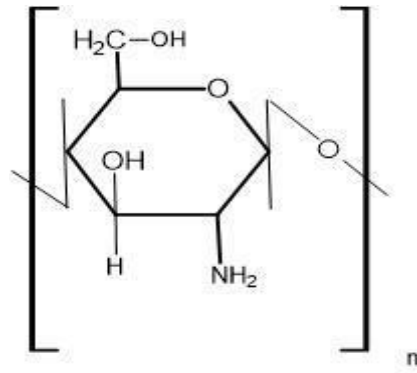


Figura 2. Estructura de quitosano, propia.

Un material compuesto de cisteína-glutaraldehído fue utilizado como adsorbente para el tratamiento de dos metales ( $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ ) se observó que el material presentaba mayor afinidad por los iones metálicos divalentes. Los iones  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{4-}$  y  $\text{PO}_4^{4-}$  se evaluaron como interferentes con la finalidad de estudiar cómo afectaban en la adsorción de los dos metales ya mencionados, estos iones no representaron efecto sobre la capacidad de adsorción del material (El-Reash, 2016).

Nanofibras de alcohol polivinilico/quitosano se sintetizaron para adsorber  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  en sistemas aislados, la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  fue casi el doble de lo que fue para el  $\text{Cd}^{2+}$ . Se observó que el compuesto tiene potencial para captura de metales divalentes, aunque la capacidad de adsorción responde de manera diferente para cada metal (Karim et al., 2019). Por otro lado, partículas de hidrogel de gelatina-quitosano fueron obtenidas con el fin de estudiar la remoción de diferentes metales en sistemas aislados, el material resultó ser eficaz en la remoción de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ . El hidrogel presentó mayor afinidad por el ion  $\text{Pb}^{2+}$  y la menor capacidad de remoción que se obtuvo fue para  $\text{Hg}^{2+}$  (Lone et al., 2019).

Un bio-nanocompósito de quitosano-PMMA/sílice se sintetizó para la adsorción de  $\text{Cr}^{6+}$  en el que utilizan el gel sílice como entrecruzante para mejorar la fuerza mecánica del nanocompuesto. La máxima remoción de cromo fue a pH 4, mostrando ser competente en la toma del ion metálico y también exhibió biodegradabilidad (Sethy y Sahoo, 2019).

La síntesis de un nanocompósito de quitosano/Mg-Al en capas de doble hidróxido (CS-LDH), mostró una capacidad de adsorción máxima de  $333.3 \text{ mg g}^{-1}$  y  $140.8 \text{ mg g}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  respectivamente, lo que demuestra mayor afinidad por  $\text{Pb}^{2+}$ . La adsorción de estos metales se dio a pH ácidos ( $\text{pH} < 3$ ). Los mecanismos que determinaron como importantes en la adsorción fueron: la precipitación, complejación superficial y sustitución isomórfica (Lyu et al., 2019).

En los tratamientos de aguas por métodos tradicionales se utilizan consumibles de un solo uso que implican un costo constante para proceso, es por ello que también se busca desarrollar materiales que puedan reusarse y a su vez remover varios contaminantes en una sola operación.

La captura de iones de cobre se realizó de manera eficiente por un hidrogel compuesto de carboximetil quitosano-caolinita. Las capacidades de adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  reportadas estuvieron no se vio disminuida en un intervalo de pH de 2.5 a 6, con un tiempo de contacto de 5 h. Después de 4 ciclos la capacidad de remoción se redujo un 23.7 %, lo cual representa una ventaja para el uso industrial de este hidrogel (He et al., 2019). Igualmente, se llevó a cabo la remoción de iones metálicos y colorantes orgánicos con Curcubit [8] uril- quitosano funcionalizado (CB8) de manera simultánea. Las cavidades hidrofóbicas del CB8 permiten adsorber el colorante, mientras que la adsorción del metal se da por los grupos carbonilo del CB8 y los grupos amino del quitosano (Li et al., 2019).

Huang y Keller (2015) sintetizaron nanopartículas magnéticas adsorbentes funcionalizadas con EDTA para el tratamiento de agua contaminada con  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . La capacidad de adsorción para  $\text{Pb}^{2+}$  también fue mayor que para  $\text{Cd}^{2+}$ , de igual manera, el tiempo óptimo para lograr la mayor capacidad de adsorción fue 8

veces menos para  $Pb^{2+}$  en relación al tiempo de máxima adsorción para  $Cd^{2+}$ . Utilizaron un rango de pH 3 a 10, y mostró selectividad por los iones metálicos ante iones como  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ .

El EDTA y dimercaptopropanol (BAL) son considerados agentes quelantes clásicos, aunque tienen menor eficiencia que los nuevos agentes en la quelación de metales se siguen utilizando; sin embargo, el ácido dimercaptosuccínico (DMSA) y ácido 2-3-dimercapto-1-propanosulfónico (DMPS) son agentes quelantes relativamente nuevos, tienen la capacidad de atrapar iones metálicos de manera eficiente formando complejos coordinados y tienen afinidad por Hg, As, Au y Po (Aaseth et al., 2014, 2018).

Se desarrolló un material compósito con propiedades magnéticas, utilizando como material base el quitosano, este material fue funcionalizado con EDTA para la captura simultánea de colorantes aniónicos y metales pesados en aguas residuales. Se observó que la concentración a la cual se encontraba el colorante afectaba en la capacidad de adsorción de los iones metálicos, es decir actuó como una especie interferente. La adsorción para los metales se dio en rangos de pH ácido, se logró adsorber de manera simultánea  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y azul de metileno. El compósito también demostró tener la capacidad de regeneración tras lavados con NaOH, sin tener una disminución en la capacidad de adsorción después de 8 corridas de tratamiento (Chen et al., 2019).

### **2.4.3 Alginato**

El alginato (Figura 3) es un biopolímero que tiene potencial para ser utilizado para la remoción de metales en agua debido a los grupos hidroxilo y carboxilo que contiene en su estructura (Mansoori et al., 2020). El alginato es producido comercialmente usando algunas algas pardas como las de la familia *Laminariaceae*, *Lessoniaceae*, *Fucaceae*, *Durvillaeaceae* y la familia *Sargassaceae* a la cual pertenece *Sargassum* spp. (Fernando et al., 2019). Este polisacárido constituye del 10 - 40 % del peso seco de las especies de algas café. El alginato forma un gel en presencia de cationes divalentes, como resultado de esto se forman cavidades electronegativas

capaces de capturar cationes mediante interacciones iónicas, resultando en el entrecruzamiento de las cadenas del polímero en forma de “caja de huevo” (Papageorgiou et al., 2006).

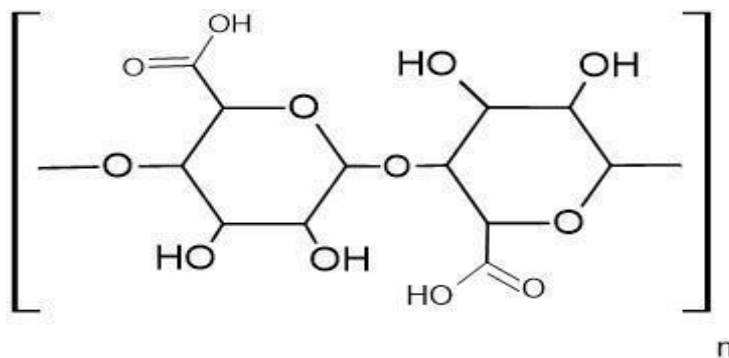


Figura 3. Estructura de alginato, propia

Hong et al. (2016) reportaron la síntesis de un compuesto de alginato/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  altamente estable para remover estroncio tanto en agua marina como en agua residual radioactiva. El compuesto sintetizado mostró selectividad por el ion estroncio, sin embargo, se observaron interferencias por la presencia de calcio a cuando se tenía una concentración de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  del metal. La experimentación para  $\text{Sr}^{90}$  (isótopo radioactivo del estroncio) resultó en un 67 % de remoción en agua marina, demostrando la confiabilidad del compuesto de alginato/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

El alginato proveniente de *S. natans* fue comparado con otros alginatos comerciales para la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en donde sintetizaron películas delgadas de alginato de calcio. Se observó que la adsorción es predominantemente por intercambio iónico y el enlace de coordinación con los grupos funcionales de *S. natans* (Mohammed et al., 2019).

Camas de alginato de calcio provenientes de *Laminaria digitata* fueron utilizadas para la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  con la finalidad de demostrar el potencial del alginato como adsorbente de diferentes metales. Se encontró que el pH fue un

parámetro significativo en la adsorción de los metales y que la adsorción de los metales divalentes se debió principalmente a la interacción con los grupos carboxi del alginato, dejando en segundo plano a los grupos hidroxilo (Papageorgiou et al., 2006).

#### **2.4.4. *Sargassum* spp.**

*Sargassum* spp. es una macroalga parda que suele llegar por temporadas a las costas mexicanas, por las corrientes de la Región Norte Ecuatorial de Recirculación provenientes del mar de los Sargazos en el océano Atlántico. En el año 2018 se registraron 793 m<sup>3</sup> de *Sargassum* spp. por km de costa, alcanzando su máximo en mayo (Monroy et al., 2019; Saldarriaga et al., 2020). Los vientos alisios importan masas de esta macroalga (Monroy et al., 2019). Las especies del género *Sargassum* que se encuentran mayoritariamente en el mar de los Sargazos que llegan a costas mexicanas son *S. fluitans* y *S. natans* (van Tussenbroek et al., 2017).

Chen y Yang (2005) llevaron a cabo una adsorción de Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup> en solución acuosa mediante el alga marina *Sargassum* sp. tanto en un sistema individual como en un sistema múltiple de metales. *Sargassum* spp. demostró remover los iones en el siguiente orden Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>, debido a la correlación de electronegatividades y estabilidad de sus hidróxidos (Chen y Yang, 2007). Esto demuestra la capacidad de las especies de *Sargassum* spp. de adsorber diferentes metales divalentes y cómo la electronegatividad del metal influye sobre la captura del mismo.

El mecanismo de captura del por *S. fluitans* mostró la presencia de dos diferentes estados de oxidación de hierro, con esto se demuestra su potencial para adsorber metales con diferente estado de oxidación, lo cual es importante para la transferencia de tecnología sobre un agua residual real. También, el carácter quelato de los grupos carboxi y sulfonados que contiene la superficie de *S. fluitans* fue revelado en este estudio (Figueira, Volesky y Mathieu, 1999).



La capacidad de recuperación del material adsorbente para su uso en múltiples ciclos consecutivos toma importancia para la implementación de tecnologías a nivel industrial. *Sargassum* sp. se evaluó como adsorbente de  $Pb^{2+}$  en solución acuosa, su capacidad de adsorción se mantuvo tras ocho ciclos de adsorción (Martins et al., 2006).

Tabaraki, Nateghi y Ahmady-Abschin (2014) estudiaron el efecto del pH inicial, concentración inicial de metal y concentración de adsorbente (*S. ilicifolium*), ya que éstas son variables que tienen un efecto sobre la adsorción de metales. El pH fue la variable con mayor efecto sobre la adsorción de  $Pb^{2+}$ . Las condiciones óptimas de adsorción se obtuvieron a pH 3.7 y una concentración de  $0.2 \text{ g L}^{-1}$  de adsorbente.

El alga marina roja *Gracilaria corticata* seca y el alga café *S. glaucescens* se usaron para remover  $Hg^{2+}$  de aguas residuales. La máxima capacidad de adsorción con *S. glaucescens* se dio a un pH ácido. El tiempo de contacto es otra variable importante en la adsorción del metal, para *S. glaucescens* fue tres veces mayor que para *G. corticata* (Esmaili, Seremnia y Kalantari, 2015). En este estudio se observó que las principales variables para llevar a cabo los procesos de adsorción son el pH y la concentración de adsorbente.

La modificación de *Sargassum* spp. se ha estudiado para mejorar sus características de adsorción, a la par de mantener su eficiencia tras diferentes ciclos de uso. Chen y Yang (2005, 2007) modificaron químicamente a *Sargassum*spp. con ácido, base, formaldehído, calcio y glutaraldehído para mejorar la captación de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  mediante un proceso de adsorción. La modificación con HCl de *Sargassum* spp. fue la que presentó mejores resultados de adsorción de metales después de 5 ciclos de desorción (Chen y Yang, 2005, 2007).

#### **2.4.5. Nanopartículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ )**

Las nanopartículas de  $Fe_3O_4$  tienen un tamaño menor a 15 nm y presentan saturación magnética lo cual permite que respondan a un campo magnético externo. Los métodos por los cuales se pueden obtener son co-precipitación,

descomposición térmica o sol – gel. El método de síntesis afecta la morfología, el tamaño de partícula y las propiedades de magnetización (Arévalo-Cid et al., 2021). Las nanopartículas de magnetita se han utilizado en procesos de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$ , éstas son biocompatibles, es decir, no son biológicamente reactivas, también son aprovechables por su área superficial y propiedades magnéticas en los tratamientos de aguas (Zhao et al., 2020).

La estructura del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tiene forma de espinela inversa en donde la especie de  $\text{Fe}^{2+}$  ocupan la mitad de espacios octaédrica y la otra mitad es ocupada por el  $\text{Fe}^{3+}$ . Las posiciones tetraédricas corresponden solo a la especie  $\text{Fe}^{3+}$  (Diaz-Hernández et al, 2018). Los sitios activos del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  son los pertenecientes a las especies  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  los cuales se comportan como base de Brönsted y ácido de Lewis, respectivamente (Yang et al., 2009; Rim et al., 2012).

Las nanopartículas magnéticas como las de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  son ampliamente utilizadas para la preparación de compósitos (Liu et al., 2020). En este trabajo se estudió un compósito de fácil remoción promovida por la magnetización de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la superficie polimérica de *Sargassum* spp.

### 3. HIPÓTESIS

El compósito magnético de extracto de *Sargassum* spp. funcionalizado con magnetita y EDTA remueve al menos un 40 % de iones  $\text{Hg}^{2+}$  presentes en agua debido a las propiedades sinérgicas de los grupos carboxi, hidroxilo y amino que conforman los polisacáridos de la macroalga, los sitios activos de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la propiedad quelante del EDTA. El tiempo, temperatura y pH tienen un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción del compósito.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. Objetivo general**

Evaluar la capacidad de remoción de  $\text{Hg}^{2+}$  en agua mediante el uso de un compósito elaborado de *Sargassum* spp. funcionalizado con EDTA y nanopartículas magnéticas.

### **4.2. Objetivos específicos**

1. Evaluar el efecto de la relación *Sargassum* spp., nanopartículas magnéticas, glutaraldehído y EDTA sobre la capacidad de adsorción de mercurio de un compósito magnético.
2. Determinar el efecto del pH, la temperatura y el tiempo sobre la capacidad de adsorción del material compósito obtenido.
3. Evaluar la capacidad de adsorción del compósito en diferentes ciclos consecutivos de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$ .
4. Identificar los cambios en los grupos funcionales del compósito mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. Obtención de *Sargassum* spp.

Cinco kg de alga en peso húmedo alga fueron recolectados de tres sitios pertenecientes a las costas caribeñas de Quintana Roo (20° 12' 2.072" N 87° 26' 1.88" O, 20° 37' 18.188" N 87° 4' 26.982" O, 20° 51' 12.936" N 86° 52' 18.948" O), de manera aleatoria para su uso posterior, de acuerdo a lo reportado por Monroy et al. (2019). Dichas muestras se transportaron en bolsas de polietileno de baja densidad dentro de un envase de poliestireno expandido a temperatura ambiente a la Planta Piloto de Biotecnología ubicado en el Parque Biotecnológico de la Universidad Autónoma de Querétaro.

### 5.2. Preparación de *Sargassum* spp.

La macroalga se lavó con agua potable y con agua desionizada al menos 5 veces hasta retirar la arena que contenía, se secó durante 12 h a una temperatura entre 50 y 55 °C. Posteriormente, el sargazo fue triturado en una licuadora y tamizado a un tamaño de partícula menor a 0.42 mm.

### 5.3. Solubilización de *Sargassum* spp.

El efecto del medio ácido o alcalino sobre la solubilización de *Sargassum* spp. fue evaluado usando soluciones de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCl y CH<sub>3</sub>COOH a diferentes concentraciones 0.5, 1.5 y 2.5 % p v<sup>-1</sup>. Tres % p v<sup>-1</sup> de *Sargassum* spp. fueron suspendidos en cada una de las soluciones, las cuales fueron calentadas a 60 y 80 °C y mantenidas en agitación constante durante 2 h a 200 rpm. Posteriormente, las suspensiones de sargazo fueron filtradas al vacío usando papel filtro Whatman No. 4 y los sólidos retenidos en papel fueron secados a 60 °C durante 18 h y pesados para determinar el porcentaje de solubilidad del sargazo. El extracto obtenido se almacenó a 4 °C hasta su uso. El porcentaje de solubilidad se calculó según la Ecuación 1:

$$\% \text{ solubilidad} = \frac{(\text{peso inicial de sargaso} - \text{peso retenido en papel filtro})(100\%)}{\text{peso inicial de sargazo}} \quad (1)$$

#### **5.4. Síntesis del compuesto de sargazo con nanopartículas magnéticas funcionalizado con EDTA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$ )**

El compuesto de *Sargassum spp.* con inserción de nanopartículas magnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}$ ) fue obtenido siguiendo la metodología de Díaz-Hernández et al. (2018), sustituyendo el quitosano por *Sargassum spp.* y sustituyendo genipino con glutaraldehído. El glutaraldehído y el EDTA se usaron como agente entrecruzante entre las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el extracto de *Sargassum spp.* y como agente funcionalizante, respectivamente.

La síntesis de nanopartículas magnéticas se realizó por co-precipitación; su inserción sobre los grupos funcionales de *Sargassum spp.* se dió en un solo paso. A 30 mL de extracto del alga se le adicionó una mezcla molar 2:1 de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{FeCl}_2$ . La mezcla se sonicó durante 10 min con una potencia al 70 %. Después de la sonicación, la magnetita recubierta de sargazo fue precipitada al adicionar una solución 4:1 de 20 % NaOH y 96 % etanol manteniendo la mezcla en agitación a 200 rpm y 25 °C durante 12 h. El precipitado se lavó con amortiguador de fosfatos 50 mM pH 7 y 96 % etanol en una proporción 1:1 hasta la neutralización. Los sólidos neutralizados se secaron en horno a 80 °C durante 5 h y se molieron en mortero hasta obtener un polvo fino.

El  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}$  se suspendió en una mezcla de glutaraldehído y EDTA en tampón de fosfato 50 mM pH 4.5. La mezcla de reacción se agitó manualmente cada 10 minutos durante una hora a temperatura ambiente ( $20 \pm 3$  °C). A continuación, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}$  reticulado y funcionalizado con el EDTA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$ ) se separó de la mezcla de reacción mediante magnetismo utilizando un imán de neodimio permanente (1.2 T), se lavó con una mezcla en volumen de etanol al 70 % v v<sup>-1</sup> - agua Mili-Q (1:1) en tres ocasiones y se secó a 80 °C. El efecto de la concentración de glutaraldehído, nanopartículas de magnetita y EDTA sobre la capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  se evaluó mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) con un

diseño central compuesto con tres réplicas. Los valores mínimos y máximos del diseño experimental se muestran en el Cuadro 2. Los resultados se evaluaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia de  $p < 0.05$ . Posteriormente se realizaron 10 corridas para verificar el ajuste del modelo predicho y obtener el modelo empírico optimizado; este último se confirmó con tres réplicas. El análisis de regresión estándar del error (S) y la determinación del coeficiente ( $R^2$ ) se utilizaron para evaluar la significancia del modelo. El análisis se realizó con el paquete estadístico Minitab 16.2.4, 2013 (Minitab, EUA). El rendimiento de sólidos (% p p<sup>-1</sup>) de la relación de síntesis de los compósitos magnéticos se determinó multiplicando por 100 la relación en peso de sólidos finales con los iniciales. La capacidad magnética de los compósitos sintetizados se determinó como una medida indirecta de la masa de los compósitos atraídos por un imán de neodimio permanente (1.2 T).

Cuadro 2. Diseño central compuesto para evaluar el efecto de la concentración del glutaraldehído, nanopartículas y EDTA sobre la capacidad de adsorción de mercurio.

Factor	Valor mínimo	Valor máximo
Nanopartículas magnéticas (% p p <sup>-1</sup> )	0.5	1.5
Glutaraldehído (% v v <sup>-1</sup> )	0.2	1.0
EDTA (g mL <sup>-1</sup> )	0.05	1.0

### 5.5. Evaluación de la adsorción de Hg<sup>2+</sup> por el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Sargazo@EDTA

La adsorción de Hg<sup>2+</sup> se evaluó incubando 150 mg del material de sargazo magnético funcionalizado con EDTA durante 1 hora a pH de 7 y 25 °C con 50 mL de una solución de 100 mg L<sup>-1</sup> de Hg<sup>2+</sup> adicionada con 1.5 mL L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> para evitar la pérdida de Hg<sup>2+</sup> por evaporación. El Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Sargazo@EDTA se recuperó

de la mezcla con solución de  $\text{Hg}^{2+}$  centrifugando a  $3,000 \times g$  durante 5 min y decantando el sobrenadante. La concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  después del proceso de remoción fue cuantificada en el sobrenadante mediante el método colorimétrico de ditizona. El método consiste en formar el complejo ditizona-mercurio que genera una coloración naranja, cuya concentración se determina mediante absorbancia a 540 nm (Piña et al., 2012, NOM-AA-64-1978). La curva de calibración se elaboró de 0 a  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$  con una solución de  $\text{HgCl}_2$ .

La capacidad de adsorción de mercurio se reportó como la razón de la diferencia de la concentración final menos la concentración inicial entre la concentración inicial de mercurio por cien. La capacidad de adsorción de mercurio del material de sargazo magnético funcionalizado con EDTA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$ ) se comparó con la capacidad de remoción de mercurio de *Sargassum* spp. (sargazo) y *Sargassum* spp. con magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}$ ).

#### **5.6. Efecto del pH, el tiempo y la temperatura sobre la capacidad de adsorción de $\text{Hg}^{2+}$ por el compuesto**

El efecto del pH y el tiempo de incubación sobre la adsorción de mercurio por el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  que condujo a la máxima adsorción se evaluó incubando 150 mg del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  con 50 mL de una solución de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ , adicionada con  $1.5 \text{ mL L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ , durante 6, 12 y 24 h a temperatura ambiente ( $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  en el sobrenadante después del proceso de remoción fue cuantificada como se mencionó previamente.

El efecto de la temperatura sobre la adsorción de mercurio por el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  se evaluó incubando 50 mg de éste con 10 mL de una solución de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ , adicionada con  $1.5 \text{ mL L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ , ajustando el pH y tiempo de incubación a los parámetros que mostraron la mayor adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$ . La concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  después del proceso de remoción fue cuantificada mediante el método mencionado previamente.



### **5.7. Evaluación de los ciclos de reuso del compuesto**

La reutilización del material se evaluó con el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  bajo las condiciones que llevaron a la mayor capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$ . Cincuenta mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  se suspendieron en 10 mL de una solución  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  y se incubaron durante 12 h a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  con una agitación de 200 rpm. Posteriormente, la suspensión de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  fue centrifugada a  $3,000 \times g$  durante 5 min para separar el sobrenadante y cuantificar el  $\text{Hg}^{2+}$  residual. Los sólidos sedimentados fueron lavados con agitación constante de 200 rpm durante una hora de forma sucesiva con 3 volúmenes de NaOH 0.1 M o con HCl 0.1 M. Después, el sólido lavado se separó por centrifugación a  $3,000 \times g$  durante 5 min y se volvió a usar para los siguientes ciclos de reutilización.

### **5.8. Identificación de grupos funcionales de los compósitos**

Los grupos funcionales de los diferentes materiales sintetizados, la presencia de las nanopartículas de magnetita y su interacción con el soporte se identificaron mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), con un barrido de  $4000$  a  $650 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Solubilización de *Sargassum* spp.

La solubilidad de *Sargassum* spp en condiciones ácidas y básicas se muestran en la Figura 4. La mayor solubilidad se alcanzó al usar una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 2.5 % a 60 °C y 80 °C con valores de 96.3 % y 94.3 %, respectivamente. Las menores solubilidades se obtuvieron con ácido acético a 80 °C y con agua a 60 °C. En general el incremento de la temperatura mejoró ligeramente el porcentaje de solubilidad de alginato al disminuir la viscosidad (Davis et al., 2003). Sin embargo, se observó que el tipo de solución utilizada y su concentración tienen un efecto mayor sobre la solubilización del alginato que la temperatura. Polisacáridos como el fucoidan y alginato son polisacáridos que son producidos por algas café como *Sargassum* spp. (Lee et al., 2011). Estos polisacáridos tienen diferente solubilidad según el medio en el que se encuentren, la extracción eficiente de fucoidan se realiza mediante ácidos diluidos, aunque también pueden extraerse de manera residual en presencia de un medio alcalino (Flores-Fernández et al., 2018).

A diferencia de lo aquí reportado, Mohammed et al. (2019) realizó la solubilización del alginato de *S. natans* en agua usando agitación y sonicación. El uso de ácidos, bases y solventes orgánicos fue evaluado por Chen et al. (2005). Las solubilidades en orden descendente fueron 0.1 M NaOH, seguida de 0.1 M HCl, 0.1 M HCl + 0.1 M  $\text{CaCl}_2$ , 0.1 M HCl + formaldehído, formaldehído y glutaraldehído. Así pues, la máxima solubilidad alcanzada por ellos fue de 43 % con 0.4 %  $\text{p v}^{-1}$  de NaOH, de forma similar a lo aquí reportado con 0.5 %  $\text{p v}^{-1}$  NaOH donde se alcanzó un 30 % de solubilidad.

La diferencia entre las solubilidades observadas por otros autores puede deberse a la variabilidad en la composición y calidad del alginato entre las diversas especies de *Sargassum*, así como a la variabilidad estacional (Camacho y Hernández, 2012). El porcentaje de solubilidad del sargazo depende de la concentración, lo iones y el solvente utilizado.

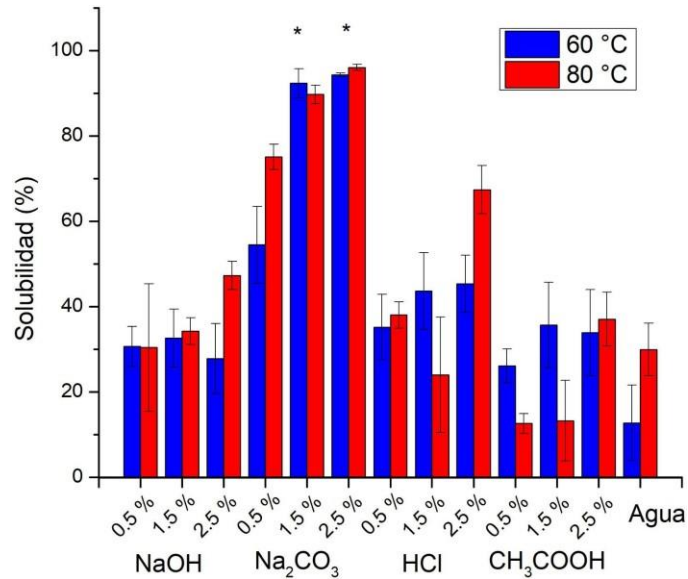


Figura 4. Solubilidad de *Sargassum spp.* con diferentes soluciones.

## 6.2. Síntesis del compuesto de sargazo con nanopartículas magnéticas funcionalizado con EDTA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$ )

El compuesto de *Sargassum spp.* con nanopartículas de magnetita se sintetizó por co-precipitación alcalina, tras lo cual las nanopartículas de hierro podrían haber quedado inmersas en la matriz del extracto de sargazo utilizado como material de soporte. Posteriormente, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}$  fue funcionalizado con EDTA como agente complejante de los iones mercurio. En la Figura 5 se muestra un diagrama que ejemplifica cómo los grupos funcionales del EDTA quedarían sobre la superficie del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}$  esperando que el compuesto incremente su afinidad por el  $\text{Hg}^{2+}$ .

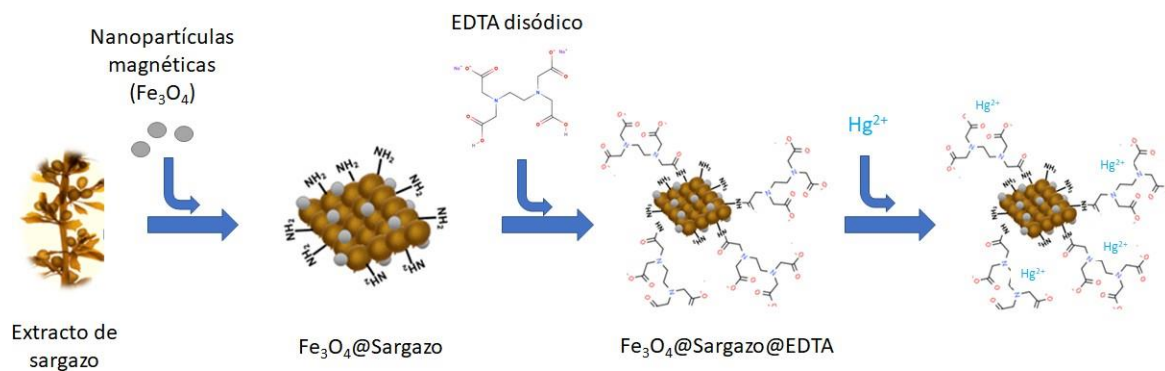


Figura 5. Esquema de síntesis del compuesto magnético y proceso de quelamiento del mercurio.

El rendimiento de sólidos en la reacción de síntesis del compuesto magnético de sargazo y el porcentaje de masa atraída se muestran en el Cuadro 3. El rendimiento de sólidos para los compósitos magnéticos funcionalizados con y sin EDTA fue  $73.03 \pm 18.5$  y no hubo diferencia significativa en el rendimiento de sólidos al funcionalizar el compósito magnético. El compósito de sargazo sin funcionalizar ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}$ ) mostró un mayor porcentaje de masa atraída respecto a los compósitos funcionalizados con EDTA. Esta disminución de la magnetización coincide con lo reportado por Arévalo-Cid et al. (2021) y Sánchez-Ramírez et al. (2016) quienes reportaron una pérdida de magnetización de compósitos conformados de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y quitosano. Los autores le atribuyen esta disminución de magnetización a compuestos agregados en la superficie del material que no presentan características magnéticas. En este proyecto, el agente complejante EDTA proporciona masa no magnética al sistema de nuestro material, disminuyendo la relación de material magnético presente en el compósito, reduciendo el porcentaje de masa atraída para los compósitos entrecruzados con EDTA.

Cuadro 3. Rendimiento de sólidos y masa atraída por imán de los compósitos magnéticos con y sin EDTA.

Tratamiento	Rendimiento de sólidos (%)	Masa atraída por imán (g)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Sargazo	86.02 ± 7.2 <sup>a</sup>	0.9209 ± 0.034 <sup>a</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Sargazo@EDTA	60.05 ± 17.2 <sup>a</sup>	0.7592 ± 0.066 <sup>b</sup>

Las letras que no son iguales indican diferencia significativa  $p < 0.05$ .

El efecto de la concentración de glutaraldehído, nanopartículas de magnetita y EDTA sobre la capacidad máxima de adsorción de Hg<sup>2+</sup>, se evaluó mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM) con un diseño central compuesto. La relación entre la capacidad de adsorción y las variables corresponde a una ecuación polinomial de segundo grado. El valor de ajuste (R<sup>2</sup>) de los datos al modelo predicho fue de 96.2 % usando las condiciones de la solución global para maximizar la capacidad de remoción de mercurio, las cuales fueron de 1.3 % de nanopartículas magnéticas, 1.0 % de glutaraldehído y 0.6 mg g<sup>-1</sup> de EDTA. El modelo predicho es representado por la Ecuación 2:

Capacidad de adsorción

$$= -177.720 + 77.188 x_1 - 17.188 x_2 + 322.433 x_3 + 0.057 x_1^2 + 96.642 x_2^2 - 77.758 x_3^2 - 6.270 x_1x_2 - 140.095 x_1x_3 - 170.748 x_2x_3$$

(2)

donde  $x_1$ = nanopartículas magnéticas,  $x_2$ = glutaraldehído,  $x_3$ = EDTA.

El ANOVA del primer modelo obtenido se muestra en el Cuadro 4. La concentración de glutaraldehído y EDTA mostraron ejercer efecto lineal significativo sobre la capacidad de remoción de mercurio por el compósito magnético. Las variables cuadráticas, así como las interacciones también mostraron un efecto significativo

sobre la capacidad de remoción de mercurio por el compósito magnético, lo cual sugiere una curvatura en la superficie de respuesta como se observa en las Figura 6, 7 y 8. Lo anterior permite una aproximación precisa a la respuesta real (Mohammed et al., 2020). La ecuación sugirió que la concentración de EDTA genera el mayor impacto positivo sobre la capacidad de adsorción y el mayor impacto negativo se debe a la interacción de la concentración de glutaraldehído y EDTA.

Cuadro 4. Análisis de variancia (ANOVA) de la metodología de superficie de respuestas para síntesis del nanocompósito de sargazo con nanopartículas magnéticas funcionalizado con EDTA maximizando la capacidad de adsorción de  $Hg^{2+}$ .

Fuente	GL	Suma de cuadrados ajustado	Promedio de cuadrados ajustado	Valor F	Valor p prob > F
Modelo	9	157.166	17.4629	16.88	0.001
Lineal	3	23.246	7.7486	7.49	0.019
Nanopartículas magnéticas % p v <sup>-1</sup>	1	4.629	4.6295	4.47	0.079
Glutaraldehído % p v <sup>-1</sup>	1	19.351	19.351	18.71	0.005
EDTA (g/mL)	1	19.388	19.3879	18.74	0.005
Cuadrado	3	114.931	38.3105	37.03	0
Nanopartículas magnéticas % p v <sup>-1</sup>	1	82.301	82.3007	79.55	0
Glutaraldehído % p v <sup>-1</sup>	1	17.554	17.5535	16.97	0.006
EDTA (g/mL)	1	17.734	17.7336	17.14	0.006
Interacción de 2 factores	3	21.641	7.2137	6.97	0.022
Nanopartículas magnéticas % p v <sup>-1</sup> * Glutaraldehído % p v <sup>-1</sup>	1	18.532	18.5324	17.91	0.005
Nanopartículas magnéticas % p v <sup>-1</sup> * EDTA (g/mL)	1	18.841	18.8414	18.21	0.005
Glutaraldehído % p v <sup>-1</sup> * EDTA (g/mL)	1	18.826	18.8256	18.2	0.005
Error	6	6.207	1.0345		
Falta de ajuste	1	0.173	0.1727	0.14	0.721
Error puro	5	6.035	1.2069		
Total	15	163.373			

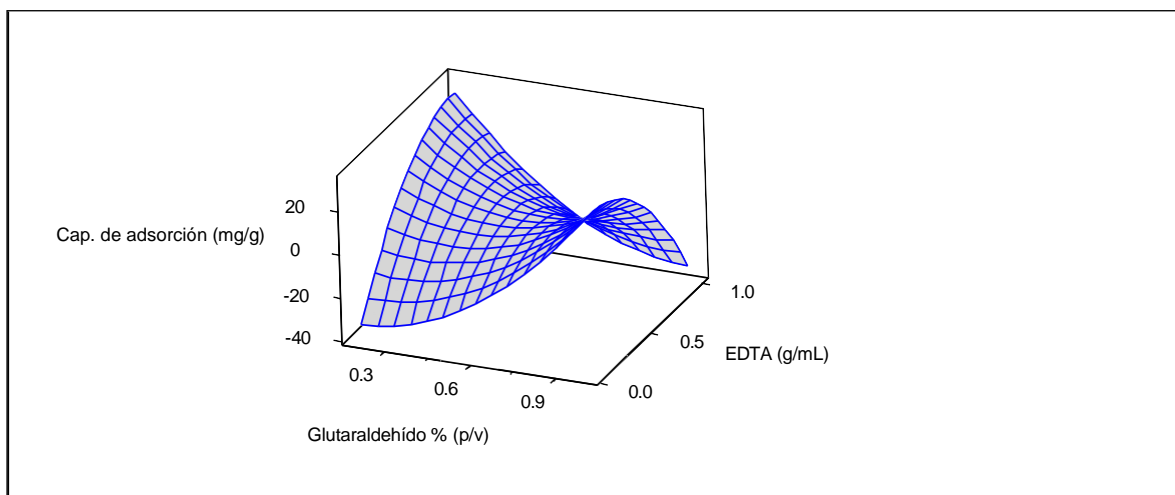


Figura 6. Superficie de respuesta del efecto de Glutaraldehído % p v<sup>-1</sup> vs EDTA (g/mL) sobre la capacidad de adsorción de mercurio (mg Hg<sup>2+</sup> g<sup>-1</sup> compósito). Las nanopartículas magnéticas tienen un valor fijo de 1% p v<sup>-1</sup>.

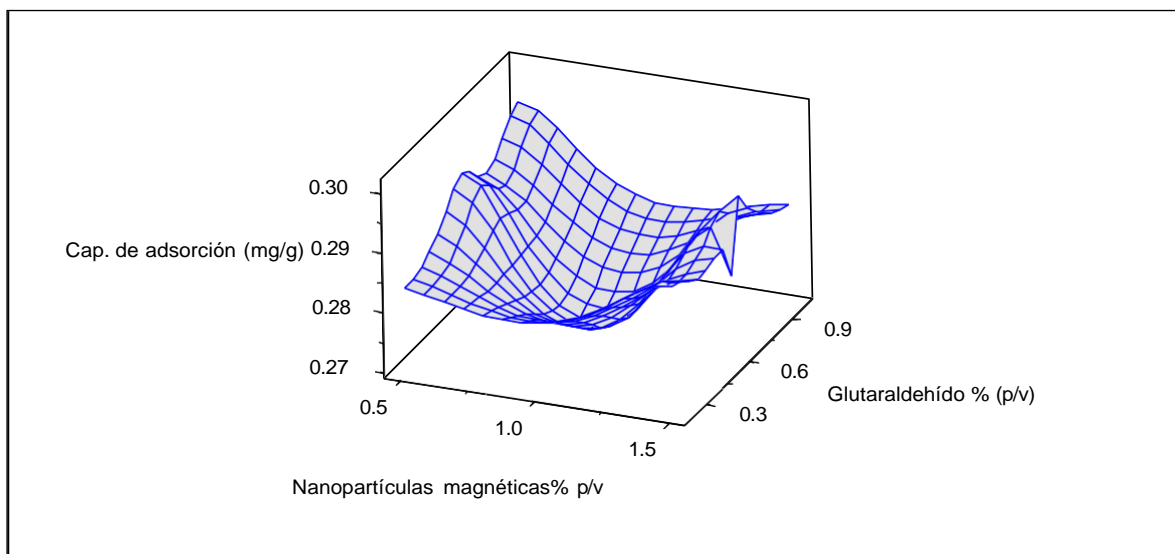


Figura 7. Superficie de respuesta del efecto de Glutaraldehído % p v<sup>-1</sup> vs Nanopartículas magnéticas % p v<sup>-1</sup> sobre la capacidad de adsorción de mercurio (mg Hg<sup>2+</sup> g<sup>-1</sup> compósito). El EDTA tiene un valor fijo de 0.5 g ml<sup>-1</sup>.

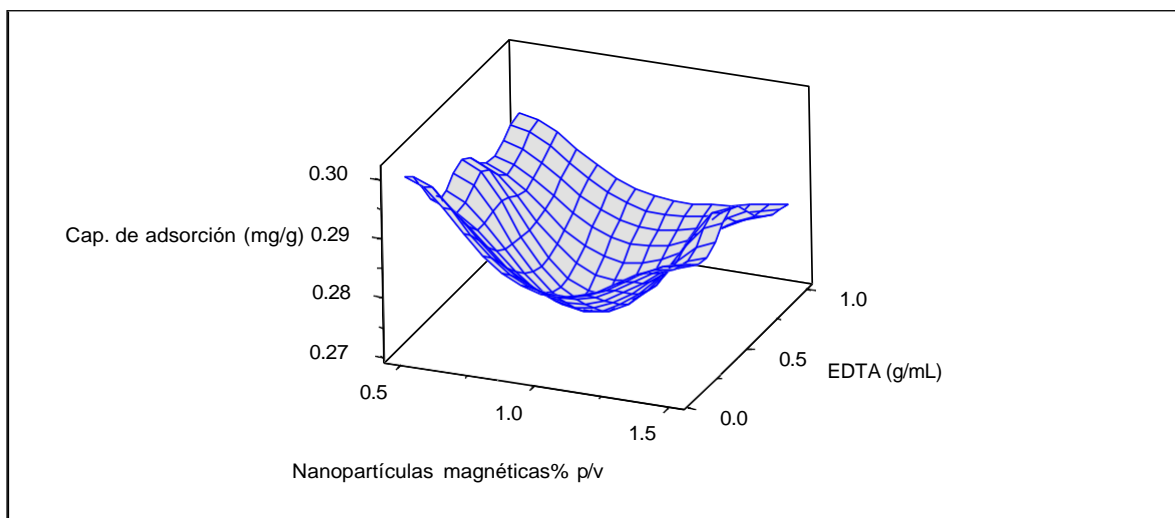


Figura 8. Superficie de respuesta del efecto de Nanopartículas magnéticas % p v<sup>-1</sup> Vs. EDTA g ml<sup>-1</sup> sobre la capacidad de adsorción de mercurio (mg Hg<sup>2+</sup> g<sup>-1</sup> compuesto). El glutaraldehído tiene un valor fijo de 0.6 % p v<sup>-1</sup>.

#### 6.4. Efecto del pH, el tiempo y la temperatura sobre la capacidad de adsorción de Hg<sup>2+</sup> por el compuesto

La capacidad de adsorción del mercurio con el material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Sargazo@EDTA a diferentes pH durante 24 h y 25°C se muestra en la Figura 9. El mejor porcentaje de remoción se obtuvo a las 12 h. Los datos se analizaron mediante ANOVA de un camino, con un nivel de confianza al 95 % ( $p = 0.05$ ), encontrándose diferencia entre las varianzas a diferentes tiempos para un mismo pH. La máxima capacidad de adsorción fue de 29.8 mg de mercurio por g de compuesto magnético funcionalizado a un pH 5, en un tiempo de 12 h. Este valor es mayor al obtenido por Husein (2013) quienes reportaron una capacidad de adsorción de Hg<sup>2+</sup> de 23.3 mg g<sup>-1</sup> en 24 h a 20 °C con cáscara de mandarina egipcia tratada con NaOH. Khoramzadeh et al. (2013), tuvieron una capacidad de adsorción de mercurio superior a la aquí reportada, alcanzando 35.7 mg Hg<sup>2+</sup> g<sup>-1</sup> de sustrato. Estos materiales son considerados residuos como *Sargassum* spp., así mismo una característica de su



estructura superficial es que contiene grupos hidroxilo y carboxilo, los cuales se involucran en la adsorción de metales pesados como  $\text{Hg}^{2+}$ .

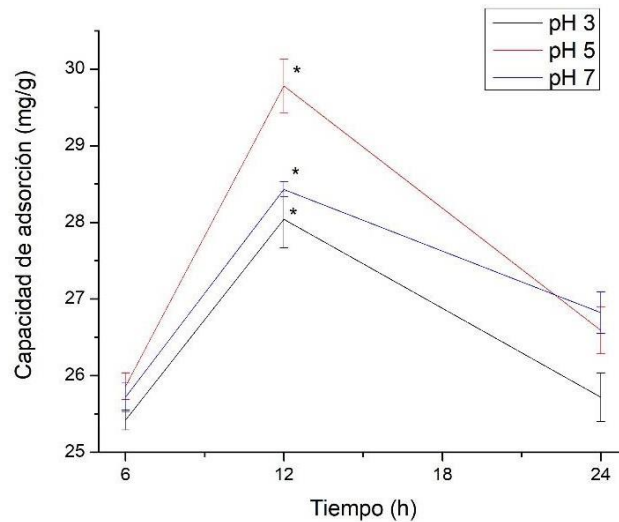


Figura 9. Capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  a pH 3, 5 y 7 durante 24 h.

La capacidad de adsorción del mercurio con el material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  a diferentes temperaturas durante 12 h a pH 5 se muestra en la Figura 10. Los datos se analizaron mediante ANOVA de un camino, con un nivel de confianza al 95 % ( $p = 0.05$ ), encontrándose sólo diferencia significativa en la adsorción a 25 °C respecto a las demás temperaturas utilizadas. La capacidad de adsorción a 25 °C fue de  $29.78 \pm 0.75 \text{ mg g}^{-1}$ . Esta temperatura se implementó para evaluar la adsorción de mercurio en los experimentos posteriores.

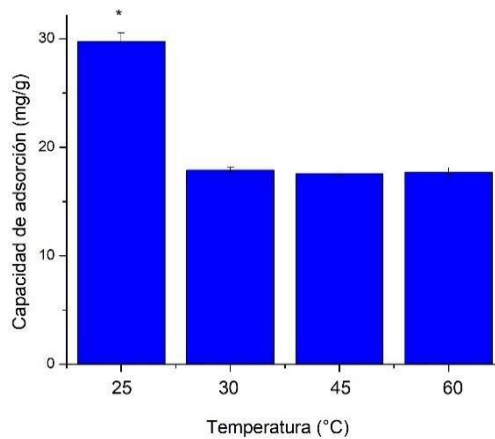


Figura 10. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción  $\text{mg g}^{-1}$  después de 24 h.

### 6.5. Evaluación de los ciclos de reúso del compuesto

Una característica para evaluar de los materiales adsorbentes para tratamiento de agua es la recuperación y regeneración del adsorbente para poder ser utilizado en de varios ciclos consecutivos durante el tratamiento. La adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  del compuesto magnético se muestra en la Figura 11. Ésta disminuyó un 54.43 %, 91.18 % y 97.11 % de eficiencia en el segundo, tercer y cuarto ciclo de reúso, respectivamente, posterior al lavado con NaOH. De forma similar, la adsorción del compuesto magnético disminuyó un 55.38 %, 90.00 % y 97.34 % de eficiencia en el segundo, tercer y cuarto ciclo de reúso, respectivamente, posterior al lavado con HCl. Awual et al. (2016) reportaron un compuesto mesoporoso con la capacidad de adsorber  $\text{Hg}^{2+}$  con un 89 % de eficiencia después de ocho ciclos continuos, mientras que Chen et al. (2019) encontraron que el compuesto Quitosano@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @EDTA presentó una disminución del 44.44 % de eficiencia en la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que se aproxima a los resultados obtenidos en este trabajo. El compuesto de este último es semejante a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Sargazo@EDTA ya que actúan los grupos hidroxilo y carboxilo

en la captura de  $\text{Hg}^{2+}$ . Sin embargo, se debe optimizar el lavado del compuesto para mantener la capacidad de adsorción en múltiples ciclos de adsorción.

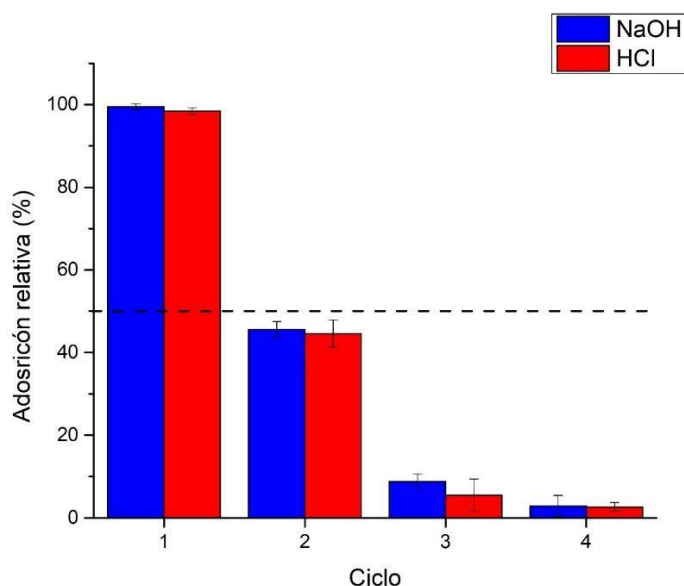


Figura 11. Adsorción relativa de mercurio utilizando 50 mg de compuesto magnético en 10 mL de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  a lo largo de 4 ciclos de lavado con NaOH o HCl 0.1M.

## 6.6. Identificación de grupos funcionales de los compósitos

La presencia de grupos funcionales en los materiales compósitos que tengan la capacidad de interactuar con el ion  $\text{Hg}^{2+}$  se corroboró mediante pruebas de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros obtenidos mediante FT-IR para los materiales Sargazo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Sargazo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Sargazo@EDTA y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Sargazo@EDTA después de la adsorción de mercurio se pueden observar en la Figura 12. El sargazo mostró bandas de absorción a  $2852$  y  $2920 \text{ cm}^{-1}$  indicaron un estiramiento del enlace C-H (Chen et al., 2019). Las bandas alrededor de  $1419 \text{ cm}^{-1}$  y  $1604 \text{ cm}^{-1}$  son características de los grupos carboxilo -COOH (Angelova et al., 2016). La primera se recorrió a  $1393 \text{ cm}^{-1}$  y  $1407 \text{ cm}^{-1}$  en las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Sargazo y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Sargazo@EDTA,

respectivamente. Mientras que la segunda se recorrió a 1607 y 1629  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}\equiv\text{Hg}^{2+}$ , respectivamente. Lo anterior demuestra que los grupos carboxilo están involucrados en las reacciones de entrecruzamiento y en el efecto quelante del EDTA hacia el mercurio. La banda a 1630  $\text{cm}^{-1}$  característica del grupo carbonilo C=O presente en el EDTA se observó en las muestras  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}\equiv\text{Hg}^{2+}$  (Lin et al., 2011). La banda de adsorción a 1030  $\text{cm}^{-1}$  indicó la presencia del enlace S=O en el sargazo (Angelova et al., 2016), desplazándose a 1055 en el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}\equiv\text{Hg}^{2+}$ , lo cual indica las modificaciones estructurales que sufre el sargazo como consecuencia de la inserción de material magnético, entrecruzamiento y quelación de mercurio. En las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}\equiv\text{Hg}^{2+}$  se observan bandas a 1655 y 1668  $\text{cm}^{-1}$ , características del enlace C=N que indicó la formación de enlaces entre el grupo amino del sargazo y el glutaraldehído, generando la reacción de entrecruzamiento (Chen et al., 2019). El desplazamiento de las bandas pertenecientes a los grupos funcionales  $-\text{NH}_2$  y C=O después del proceso de entrecruzamiento indica la formación de enlaces covalentes (Díaz-Hernández et al., 2018). El  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}$  mostró una banda a 1670  $\text{cm}^{-1}$  característica de la vibración del enlace N-H correspondientes a amidas.

Todas las muestras mostraron bandas de absorción entre 3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  las cuales son características del grupo metileno. Asimismo, las bandas entre 1200 y 900  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con el traslape y complejación de polisacáridos y siloxano (Carpio et al., 2019). Finalmente, las bandas entre 1361 and 1160  $\text{cm}^{-1}$ , observadas en todas las muestras, pero con mayor intensidad en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo@EDTA}$ , corresponden a estiramientos de los enlaces del  $\text{SO}_3$  en ácidos sulfónicos (Figueira, Volesky y Mathieu, 1999).

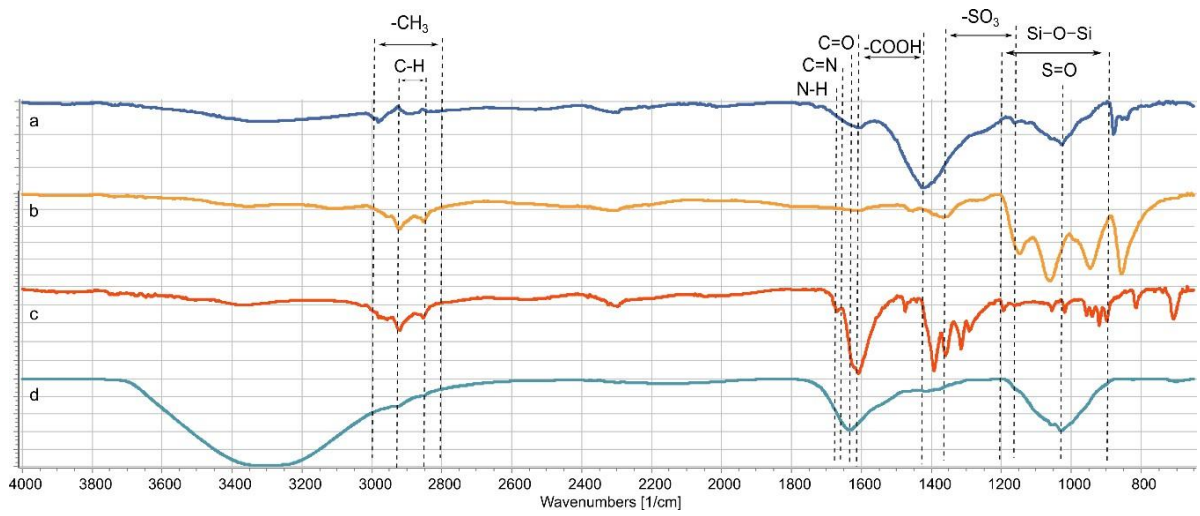


Figura 12. Espectros FT-IR de (a) sargazo, (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}$ , (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  y (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}@\text{Hg}^{2+}$ .

## 7. CONCLUSIONES

La capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  del compuesto  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  está determinada principalmente por la concentración de EDTA y la interacción entre éste y el glutaraldehído.

La capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  del compuesto sintetizado se ve afectada por la temperatura, pH y tiempo de reacción. El factor con mayor efecto sobre la capacidad de adsorción es el pH, así como la presencia de grupos hidroxilo, carboxilo, amino y sulfonato afectan la adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$ .

El compuesto mostró capacidad limitada para su reutilización mediante lavados ácidos o básicos por lo que se recomienda estudiar alternativas de lavado tales como con EDTA o soluciones menos concentradas de ácido o base.

Es posible transformar un residuo nocivo como lo es *Sargassum* spp., en un compuesto  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sargazo}@\text{EDTA}$  con capacidad de adsorción de  $\text{Hg}^{2+}$  que puede ser recuperado mediante un campo magnético, lo cual hace que sea un material con potencial en el tratamiento de agua contaminada con mercurio.

## 8. REFERENCIAS

Aaseth, J., Skaug, M., Cao, Y., Andersen, O. 2014. Chelation in metal intoxication principles and paradigms. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 31: 260-266.

Aaseth, J., Ajsuvakova, O., Skalny, A., Skalnaya, M., Tinkov, A. 2018. Chelator combination as therapeutic strategy in mercury and lead poisonings. *Coordination Chemistry Reviews*. 358: 1-12.

Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W., Jaafar, J., Ismail, I. 2019. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 76: 17-38.

Ahmad, A., Hamidah, a., Sing, C., Khatoon, A., Waseem, A., Kumar, R., Rafatullah, M. 2015. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *Royal Society of Chemistry*. 5: 30801.

Angelova, R., Baldikova, E., Pospiskova, K., Maderova, Z., Safarikova, M., & Safarik, I. 2016. Magnetically modified *Sargassum horneri* biomass as an adsorbent for organic dye removal. *Journal of Cleaner Production*. 137: 189-194.

Arévalo-Cid, P., Isasi, J., Caballero, A. C., Martín-Hernández, F., & González-Rubio, R. 2021. Effects of shell-thickness on the powder morphology, magnetic behavior and stability of the chitosan-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. In press.

Burakov, A., Galunin, E., Burakova, I., Kucherova, A., Agarwal, S., Tkachev, A., Gupta, V. 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured

materials for wastewater treatment purpose: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 148: 702-712.

Camacho, O., & Hernández-Carmona, G. 2012. Phenology and alginates of two *Sargassum* species from the Caribbean coast of Colombia. *Ciencias Marinas*.38(2): 381–393.

Carpio, R. B., Zhang, Y., Kuo, C. T., Chen, W. T., Schideman, L. C., & de Leon, R. L. 2019. Characterization and thermal decomposition of demineralized wastewater algae biomass. *Algal Research*. 38: 101399.

Caviedes, R., Muñoz, C., Perdomo, G., Rodríguez, A. y Sandoval, R. 2015. Tratamiento para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Ingeniería y Región*. 13 (1): 73-90.

Chen, J. P. y L. Yang. 2005. Chemical modification of *Sargassum* sp. for prevention of organic leaching and enhancement of uptake during metal biosorption. *Ind. Eng. Chem. Res*. 44: 9931-9942.

Chen, J. P. y L. Yang. 2007. Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum* sp. in single- and multiple-metal systems. *Ind. Eng. Chem. Res*. 46(17): 2438-2444.

Chen, B., H. Zhao, S. Chen, F. Long, B. Huang, B. Yang y X. Pan. 2019. A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 356: 69-80.

Comisión Nacional del Agua. 2018. Estadísticas del agua en México: Comisión Nacional del Agua.



CONACYT. 2019. Disponible en:  
<https://www.conacyt.gob.mx/index.php/comunicados/1024-sargazo> (Consultado  
05-02-2020).

Davis TA, Llanes F, Volesky B, Mucci A. 2003. Metal selectivity of *Sargassum* spp. and their alginates in relation to their alpha-L-guluronic acid content and conformation. *Environ Sci Technol.* 15;37(2):261-7.

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M. 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies.* 9: 10-40.

Díaz-Hernández A., Gracida J., García-Almendárez B.E., Regalado C., Núñez R., Amaro-Reyes A. 2018. Characterization of magnetic nanoparticles coated with chitosan: A potential approach for enzyme immobilization. *Journal of Nanomaterials.*

EFSA Scientific Committee. 2015. Statement on the benefits of fish/seafood consumption compared to the risks of methylmercury in fish/seafood. *EFSA journal.* 13(1): 3982.

EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). 2012. Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *Efsa Journal.* 10(12): 2985.

El-Reash, Y. G. A. 2016. Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 4: 3835-3847.

EPA, U. 1988. Drinking water criteria document for inorganic mercury. Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati.

Esmaeili, A., Seremnia B. y Kalantari M. 2015. Removal of mercury (II) from aqueous solutions by biosorption on the biomass of *Sargassum glaucescens* and *Gracilaria corticata*. Arabian Journal of Chemistry. 8: 506-511.

Fernando, I., Lee, W., Han, E., Ahn, G. 2019. Alginate-based nanomaterials: Fabrication techniques, properties, and applications. Chemical Engineering Journal. 391:123823.

Figueira, M. M., B. Volesky y H. J. Mathieu. 1999. Instrumental analysis study of iron species biosorption by *Sargassum* biomass. Environ. Sci. Technol. 33: 1840-1846.

Flórez-Fernández, N., Torres, M. D., González-Muñoz, M. J., & Domínguez, H. 2018. Potential of intensification techniques for the extraction and depolymerization of fucoidan. Algal research. 30: 128-148.

Garcés, L. F., Mejía, E. A., & Santamaría, J. J. 2004. Photocatalysis as an alternative to treat waste water. Rev. Lasallista, 1(1): 83-92.

He, G., C. Wang, J. Cao, I. Fan, S. Zhao, Y. Chai. 2019. Carboxymethyl chitosan-kaolinite composite hydrogel for efficient copper ions trapping. Journal of Environmental Chemical Engineering. 7: 102953.

Hong, H. J., H. S. Jeong, B. G. Kim, J. Hong, I. S. Park, T. Ryu, K. S. Chung, Kim, H., y J. Ryu. 2016. Highly stable and magnetically separable alginate/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for the removal of strontium (Sr) from seawater. Chemosphere. 165: 231-238.

Huang, Y., A. A. Keller. 2015. EDTA functionalized magnetic nanoparticle sorbents of cadmium and lead contaminated water treatment. *Water Research*. 80: 159-168.

Husein, D. Z. 2013. Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel. *Desalination and Water treatment*. 51(34-36): 6761-6769.

Interreg. 2019. Disponible en: [http://www.acs-aec.org/sites/default/files/declaracion\\_de\\_la\\_conferencia\\_internacional\\_de\\_sargas\\_o.pdf](http://www.acs-aec.org/sites/default/files/declaracion_de_la_conferencia_internacional_de_sargas_o.pdf) (Consultado 03-02-2020).

Jaspal, D. y Malviya A. 2020. Composites for wastewater purification: A review. *Chemosphere*. 246: 125788.

Karim, M. R., M. O. Aijaz, N. H. Alharth, F. H. Alharbi. 2019. Composite nanofibers membranes of poly (vinylalcohol)/chitosan for selective lead (II) and cadmium (II) ions removal from wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 169: 479-486.

Khoramzadeh, E., Nasernejad, B., & Halladj, R. 2013. Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44(2): 266-269.

Lee, C. S., J. Robinson y M. F. Chong. 2014. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. 92: 489-508.

Lee, J. B., Takeshita, A., Hayashi, K., & Hayashi, T. 2011. Structures and antiviral activities of polysaccharides from *Sargassum trichophyllum*. *Carbohydrate polymers*. 86(2): 995-999.

Li, Z., L. Li, D. Hu, C. Gao, J. Xiong, H. Jiang, W. Li. 2019. Efficient removal of heavy metal ions and organic dyes with curcubit(8) uril- functionalized chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*. 539: 400-413.

Liao, Y., Loh, C. H., Tian, M., Wang, R., Fane, A. 2018. Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications. 77: 69-94.

Lin, Y., Jing, W., Kang, P., Xiaoming, Z., Zhouping, W., & Wenshui, X. 2011. Preparation and characterization of core/shell-type Ag/chitosan nanoparticles with antibacterial activity. *Bulletin of The Korean Chemical Society*. 32(4): 1277-1281.

Liu, S., Yu, B., Wang, S., Shen, Y., Cong, H. 2020. Preparations, surface functionalization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 281: 102165.

Lone, S., D.H. Yoon, H. Lee, I.W. Cheong. 2019. Gelatin–chitosan hydrogel particles for efficient removal of Hg (II) from wastewater. *Environ. Sci.: Water Res. Technol*. 5: 83.

Lyu, F., H. Yu, T. Hou, L. Yan, X. Zhang, B. Du. 2019. Efficient and fast removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from an aqueous solution using a chitosan/Mg-Al-layered double hydroxide nanocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 539: 184-193.

Manahan, S. 1999. *Environmental chemistry*. 7<sup>th</sup> ed. United States of America. Cap. 7 y 23.

Mansoori, S., Davarnejad, R., Matsuura, T., Ismail, A. 2020. Membranes base don non-synthetic (natural) polymers for wastewater treatment. *Polymer Testing*. 84: 106381.

Martins, B. L., C.C.V. Cruz, A. S. Luna y C. A. Henriques. 2006. Sorption and desorption of  $Pb^{2+}$  ions by dead *Sargassum* sp. biomass. *Biochemical Engineering Journal*. 27: 310-314.

Mohammed, C., S. Mahabir, K. Mohammed, N. John, K. Y. Lee. 2019. Calcium alginate thin films derived from *Sargassum natans* for the selective adsorption of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Pb^{2+}$  Ions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58: 1417-1425.

Monroy, L., Rodríguez, R., van Tussenbroek, B., Aguiar, T., Solís, V., Briones, F. 2019. Motile macrofauna associated with pelagic *Sargassum* in a Mexican reef lagoon. *Journal of Environmental Management*. 252: 15.

Nabel, A., Hassan, H., Ali, A., Emad, A., Maram, T. 2020. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 152:681-702.

Nasir, A., Masood, F., Yasin, T., Hameed A. 2019. Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 79: 29-40.

Norma Oficial Mexicana NOM-AA-64-1978. Determinación de mercurio-método colorimétrico de la ditizona. Consultado el 7 de febrero del 2020 en el Diario Oficial de la Federación.

Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E. P., Nolan, J. W., Le Deit, H., & Kanellopoulos, N. K. 2006. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*. 137(3): 1765-1772.

Peng, X. W., L. X. Zhong, J. L. Ren y R. C. Sun. 2012. Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich hemicelluloses-based hydrogel. *J. Agric. Food Chem.* 60: 3909-3916.

Piña, X., Marcó, L. M., Poleo, G., Rojas, J., & Torres, G. 2012. Optimización de un método analítico para la determinación de mercurio en muestras ambientales por espectrometría UV-Visible. *Avances en Química*. 7(3): 171-180.

Rim, K., Eom, D., Chan, S., Flytzani, M., Flynn, G., Wen, X., Batista, E. 2012. Scanning tunneling microscopy and theoretical study of water adsorption on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : implications for catalysis. *Journal of The American Chemical Society*. 134: 18979-18985.

Saldarriaga, H., Hernández, G., Hafiz, M., Barceló, D., Parra, R. 2020. Bioremediation potential of *Sargassum* sp. Biomass to tackle pollution in coastal ecosystems: Circular economy approach. *Science of The Total Environment*. 715: 136987.

Sánchez-Ramírez, J., Martínez-Hernández, J. L., López-Campos, R. G., Segura-Ceniceros, E. P., Saade, H., Ramos-González, R., ... & Ilyina, A. 2018. Laccase validation as pretreatment of agave waste prior to saccharification: free and immobilized in superparamagnetic nanoparticles enzyme preparations. *Waste and Biomass Valorization*. 9(2): 223-234.

Sethy, T. R., P. K. Sahoo. 2019. Highly toxic Cr (VI) adsorption by (chitosan-g-PMMA)/silica bionanocomposite prepared via emulsifier-free emulsion polymerization. *Int. J. Biol. Macromol.* 122: 1184-1190.

Tabaraki, R., A. Nateghi, S. Ahmady-Asbchin. 2014. Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 93: 145-152.

van Tussenbroek, B., Hernández, H., Rodríguez, R., Espinoza, J., Canizales, H., González, C., Barba, M., Vega, A., Collado, L. 2017. Severe impacts by *Sargassum* spp. on near-shore Caribbean seagrass communities. *Marine Pollution Bulletin*. 122: 272-281.

Vardhan, K., Kumar, P., Panda, R. 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*. 290: 111197.

Verma, B. y Balomajumder, C. 2020. Surface modification of one-dimensional carbon nanotubes: A review for the management of heavy metals in wastewater. 17: 100596.

Yang, T., Wen, X., Cao, D., Li, Y., Wang, J., Huo, C. 2009. Structures and energetics of H<sub>2</sub>O adsorption on the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) surface. *J Fuel Chem Technol*. 37: 506-512.

Zhao, J., Luan, L., Li, Z., Duan, Z., Li, Y., Zheng, S., Xue, Z., Xu, W., Niu, Y. 2020. The adsorption property and mechanism for Hg (II) and Ag (I) by Schiff base functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> from aqueous solution. 825: 154051.