

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ESTUDIO DE LA XANTACIÓN DE ALGINATO Y SU
INTERACCIÓN CON METALES PESADOS EN MEDIO ACUOSO”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA**

ELABORADA POR:

BRYAN MANUEL CÓRDOVA VÉLEZ

ASESORA:

Dra. ANA CECILIA VALDERRAMA NEGRÓN

LIMA – PERÚ

2021

Este trabajo está
dedicado a mis padres,
mi mamá Bertha y a
todos aquellos que
confiaron en mí.

AGRADECIMIENTOS

En estos últimos 4 años, al comienzo de este gran reto, nunca imaginé lo fascinante y a la vez lo frustrante que podía significar trabajar en lo referente a la xantación de biopolímeros. La modificación química de biopolímeros, en particular la funcionalización de alginato, es un nuevo campo basado en el direccionamiento de la modificación química para diversas aplicaciones. En ese sentido, este trabajo estudió la xantación de alginato y los productos fueron caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas de tal manera que se pueda dar una explicación lógica a los distintos fenómenos ocurridos debido a las interacciones del biopolímero modificado químicamente con metales pesados en sistemas acuosos. Para dicho objetivo fue necesario tener en cuenta el efecto de las principales variables que influyen durante la xantación, teniendo en cuenta que no existían reportes similares en la literatura referente a la investigación llevada a cabo durante este trabajo.

Esta tesis se realizó con el fin de explorar nuevas alternativas relacionadas a la modificación química de alginato para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales. La necesidad de producir materiales eco-amigables para la remoción de metales pesados en efluentes acuosos fue motivo suficiente para continuar trabajando en esta nueva línea de investigación usando alginato como matriz y disulfuro de carbono como agente quelante a través de la formación de los grupos xantatos. Luego de un arduo trabajo, en esta tesis se concluye que es factible utilizar el proceso de xantación como un método efectivo para mejorar las propiedades de afinidad del alginato hacia metales pesados. Durante este tiempo mi perspectiva de las cosas fue cambiando de acuerdo a mi evolución como investigador a raíz de la oportunidad de realizar estancias de investigación con los más reconocidos investigadores del alginato en la región como la Dra. Betty Matsuhira (Chile, Marzo-Mayo 2018) y Prof. Gustavo Carmona (Baja California, Abril 2019). Además, logré cumplir mi principal meta y realicé una estancia en NOBIPOL gracias a la invitación de Finn Aachmann y Berit Strand. Estar en Trondheim con mi colega Ronny G. Huamani, y ofrecer una charla al departamento de Biotecnología, incluyendo al Prof. Gudmund Skjåk Bræk y Bjørn Christensen, fue una de las experiencias más emocionantes en mi vida.

Para concluir, quisiera agradecer a mi asesora, Dra. Ana Valderrama así como al Dr. Tiago Venâncio por su apoyo en RMN. Asimismo, también agradezco el soporte económico tanto de la Oficina de Gestión de la Investigación como la del Vicerrectorado de Investigación. Finalmente, agradecer al Ministerio de Educación (MINEDU) del Perú a través del acuerdo de Cooperación Institucional entre el Ministerio de Educación (N° 401-2017-MINEDU) y la Universidad Nacional de Ingeniería según el programa de maestría N° 208-FONDECYT-2015.

ÍNDICE

	Página
Dedicatoria	1
Agradecimiento	2
Índice	3
Índice de figuras	4
Lista de abreviaturas	5
Resumen	6
Abstract	7
 Capítulo	
1. Introducción	
1.1 Introducción general	8
1.2 Estado del arte	11
1.3 Justificación técnica	15
1.4 Justificación social	16
1.5 Importancia de la investigación	17
1.6 Hipótesis	18
1.7 Objetivos	19
2. Fundamento teórico	
2.1 Alginato	20
2.2 Xantación de biopolímeros	21
2.2.1 Xantación de alginato	22
2.3 Caracterización de alginatos xantados	23
2.4 Ácidos y bases duros y blandos	31
3. Parte experimental	
3.1 Materiales	33
3.2 Caracterización	33
3.3 Xantación de alginato	34
3.4 Ensayos de sorción con metales pesados	35
4. Resultados y discusiones	
4.1 Evaluación de parámetros importantes en la xantación	37
4.2 1D-RMN análisis de alginatos xantados	38
4.3 2D-RMN análisis de alginatos xantados	45
4.4 Alginatos xantados y su interacción con Cu ²⁺ , Zn ²⁺ y Cd ²⁺	46
4.5 FT-IR análisis de alginatos xantados	55
4.6 RMN en estado sólido de alginatos xantados	59
4.7 Análisis morfológico de alginatos xantados	61
4.8 Análisis por EDX de los alginatos xantados	63
Conclusiones	69
Referencias bibliográficas	70
Anexos	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras	Página
Figura 1: Estructura del alginato	21
Figura 2: Región anomérica analizada por ^1H NMR	23
Figura 3: Espectro de $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ HMBC NMR	25
Figura 4: Espectro ^1H -DOSY para una mezcla de varias moléculas.	26
Figura 5: Diferencia de un espectro de RMN de líquidos	27
Figura 6: Espectros ATR-IR de alginato modificado	29
Figura 7: Micrografías SEM de películas de alginato	30
Figura 8: Análisis por EDX de alginato modificado	31
Figura 9: Representación de la xantación de alginato	35
Figura 10: Ensayos de sorción de iones cobre	36
Figura 11: Espectro ^1H RMN de alginato de sodio	39
Figura 12: Estructura de alginato xantado con su numeración	40
Figura 13: Espectros ^1H NMR de alginatos xantados	41
Figura 14: Mecanismo propuesto para la xantación de alginato	42
Figura 15: Espectros de los alginatos xantados por ^{13}C NMR	44
Figura 16: Espectro DOSY de Xan-Alg ₄ disuelto en D_2O	46
Figura 17: Evaluación de alginatos xantados hacia Ni(II)	48
Figura 18: Evaluación de alginatos xantados hacia Zn(II)	49
Figura 19: Evaluación de alginatos xantados hacia Pb^{2+} y Cd^{2+}	49
Figura 20: Evaluación del efecto del pH	51
Figura 21: Evaluación del efecto de la dosis	53
Figura 22: Efecto del tiempo de sedimentación	54
Figura 23: Espectros FT-IR de Xan-Alg ₁ y Xan-Alg ₁ —Zn	55
Figura 24: Espectros FT-IR de Xan-Alg ₂ y Xan-Alg ₂ —Cd	56
Figura 25: Espectros FT-IR de Xan-Alg ₁₁ y Xan-Alg ₁₁ —Cd	57
Figura 26: Espectros FT-IR de Xan-Alg ₁₃ y Xan-Alg ₁₃ —Cu	58
Figura 27: Espectros de ^{13}C RMN en estado sólido de alginatos	59
Figura 28: Micrografía de Xan-Alg ₂	61
Figura 29: Micrografía de Xan-Alg ₁₃	61
Figura 30: Micrografía de Xan-Alg ₂ —Cd	62
Figura 31: Micrografía de Xan-Alg ₁₃ —Cu	63
Figura 32: Espectro de EDX de Xan-Alg ₂	64
Figura 33: Espectro de EDX de Xan-Alg ₂ —Cd	65
Figura 34: Mapeo químico por EDX de iones sodio en Xan-Alg ₁₃	66
Figura 35: Mapeo químico por EDX de oxígeno en Xan-Alg ₁₃	66
Figura 36: Mapeo químico por EDX de iones potasio en Xan-Alg ₁₃	67
Figura 37: Mapeo químico por EDX de azufre en Xan-Alg ₁₃	67
Figura 38: Mapeo químico por EDX de cobre y azufre en Xan-Alg ₁₃	68
Figura 39: Mapeo químico por EDX de los elementos en Xan-Alg ₁₃	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1	34
Tabla 2	51
Tabla 3	55

Lista de Abreviaturas

Alg = alginato de sodio

Xan = Xantato

Xan—Alg = alginato de sodio xantado

Xan—Alg-Cd = alginato modificado com xantato y cadmio

Xan—Alg-Cu = alginato modificado com xantato y cobre

Xan—Alg-Zn = alginato modificado com xantato y zinc

Grupo M = ácido β -D-manurónico

Grupo G = ácido α -L-galurónico

COO⁻ = grupo carboxilato

C2,C3,C6 = carbonos del alginato en las posiciones 2,3 y 6

H1,H5 = hidrógenos del alginato en las posiciones 1 y 5

M/G = relación entre el número de grupos G y M

ATR-IR = Infrarrojo en modo reflectancia total atenuada

RMN = resonancia magnética nuclear

¹H NMR = resonancia magnética nuclear de hidrógeno

¹³C NMR = resonancia magnética nuclear de carbono

¹³C CP-MAS NMR = cross polarization – magic angle spinning ¹³C NMR

HSQC = Heteronuclear Single Quantum Coherence

HMBC = Heteronuclear Multiple Bond Correlation

FESEM = Field Emission Scanning Electron Microscopy

EDS = Energy Dispersive Spectroscopy

%R = porcentaje de remoción

C_o = concentración inicial del metal

C_f = concentración final del metal

C_e = concentración del metal en el equilibrio

v_{as} = vibración de estiramiento asimétrica

v_s = vibración de estiramiento simétrica

δ = movimiento de flexión (FT-IR)

g = gramos

L = litros

mg L⁻¹ = miligramos por litro (ppm)

RESUMEN

Los xantatos son ampliamente usados en la industria minera como colectores por su gran afinidad hacia sulfuros metálicos y ores de metales preciosos. La posibilidad de usar alginato para xantación aún no ha sido explorado a pesar de la viabilidad de usar este biopolímero por los grupos hidroxilo a lo largo de toda la cadena polimérica. Por eso, esta tesis apunta a evaluar al alginato como matriz para xantación y sus aplicaciones en la remoción de iones metálicos pesados. A fin de obtener materiales eco-amigables, importantes parámetros fueron explorados como el efecto del tiempo de reacción (4-12 h), tipo de base (NaOH/KOH) y cantidad de disulfuro de carbono (2-10 %v/v). Los alginatos xantados fueron analizados por técnicas de RMN, evidenciándose una reacción de β -eliminación en un tipo de alginato en particular, con una señal a 5.45 ppm. Más aún, la presencia del elemento azufre fue confirmada por EDS. Por otro lado, los desplazamientos químicos correspondientes a las bandas de $\delta(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{C}=\text{S})$ fueron observadas a 863-805 cm^{-1} y 662-602 cm^{-1} , respectivamente. Además, un hombro a 182 ppm fue observado por NMR en estado sólido atribuido al grupo tiocetona (C=S). De acuerdo a los análisis de FESEM, la morfología de los alginatos xantados se ve afectada por la interacción con iones de metales pesados. Finalmente, materiales con un gran potencial para la aplicación en remoción de metales pesados fueron establecidos a valores óptimos de pH.

ABSTRACT

Xanthates are widely used in mining industry as collectors for its high affinity towards metal sulfides and precious metal ores. The possibility of using alginate for xanthation has not been explored yet despite the feasibility by the presence of hydroxyl groups alongside the polymeric chains. Therefore, this thesis aims to evaluate the alginate as a matrix for xanthation and its application on heavy metal ions removal. In order to obtain green materials, important parameters were explored such as the effect of reaction time (4-12 h), type of base (NaOH/KOH) and amount of carbon disulfide (2-10 %v/v). Xanthated alginates were analyzed by NMR techniques and evidence of β -elimination was detected at 5.45 ppm. Furthermore, the presence of S element was confirmed by EDS. On the other hand, the chemical shifts of $\delta(\text{C}=\text{S})$ and $\nu(\text{C}=\text{S})$ bands were found around 863-805 cm^{-1} and 662-602 cm^{-1} respectively. Also, a shoulder at 182 ppm is appreciated by NMR in solid state attributed to C=S group. According to FESEM analyses, morphology of xanthated alginates is affected by interaction with heavy metal ions. Finally, suitable materials for the removal of heavy metal ions were established at optimum pH values.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción general

Debido al impacto negativo generado por la industria minera en los últimos años, el desarrollar nuevos materiales para el tratamiento de aguas con el fin de mitigar este problema se ha convertido en una necesidad urgente. La contaminación del agua viene generando conflictos sociales entre compañías mineras y pueblos aledaños a estas industrias. El poco e inadecuado tratamiento de los efluentes ha ocasionado que el control de las aguas residuales sea más estricto por parte de los entes estatales con el fin de evitar la contaminación de ríos y lagos. En ese sentido, tanto el gobierno peruano como diversas instituciones a nivel mundial (BID, ONU y CITED) vienen promoviendo el desarrollo de nuevas tecnologías a fin de mitigar el impacto negativo generado por la contaminación de metales pesados (MP) en efluentes mineros. Entre los principales MP que es posible encontrar en efluentes de esta industria y que han sido reportados en el Perú, podemos destacar principalmente al plomo [1], cadmio [2], níquel [2], cobre [3] y zinc [3,4]. Sin embargo, mientras que en algunas regiones amazónicas del país se ha reportado la presencia de mercurio [5], en otras como La Libertad se ha reportado la presencia de arsénico [6].

Actualmente, el proceso de adsorción es ampliamente conocido y usado por su simplicidad, bajo costo, efectividad y fácil operación para la remoción de Pb(II) y Cd(II) [6], así como otros metales: Hg(II), Cu(II) y As(V) [7–9]. Asimismo, los alginatos han demostrado ser matrices biopoliméricas capaces de ser una alternativa viable para su interacción con especies metálicas en medio acuoso, a raíz de que la modificación química permite mejorar considerablemente la afinidad entre los biopolímeros nativos, y los MP según la Ley de Pearson o principio de ácidos y bases duros y blandos [10]. En ese sentido, para tener un mejor entendimiento respecto a las interacciones a un nivel molecular, es imperativo llevar a cabo la caracterización de los alginatos modificados y así mejorar las propiedades de interacción a distancia o intermoleculares que se producen por los grupos carboxilato e hidroxilo presentes a lo largo de toda la cadena del polisacárido. De esta manera, es posible direccionar adecuadamente sobre cuál de los átomos de carbono, del anillo de la piranosa, debe de realizarse la modificación química a fin de maximizar las interacciones entre los agentes quelantes y los MP. La interacción entre iones metálicos, los cuales son considerados como ácidos blandos, es promovida por bases blandas que estén presentes en el medio (acuoso usualmente). Estas bases están compuestas usualmente por átomos que presentan

carácter blando en su estructura, como el azufre (S), el cual es anclado a la matriz biopolimérica a través de un agente quelante tales como tiocarbonilo/tiona (C=S) o tiol (S—H). Un importante parámetro que debe ser siempre evaluado es el pH óptimo, y otro que se debe considerar es el efecto de la concentración inicial del ion metálico en el medio; de esta manera es posible optimizar la interacción entre la base y el ácido. Muy pocos reportes se pueden encontrar en la literatura relacionada a la modificación química con disulfuro de carbono mediante un proceso de xantación [11–13]. Es muy importante tener en cuenta que aún no se ha reportado la xantación de alginato, por lo que su eficiencia en la remoción de MP como Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) y Ni(II) ha sido explorado en esta tesis. Es conocido que la xantación es muy usada en la industria minera durante el proceso de flotación [14,15] por lo que la xantación de alginato podría mejorar la interacción con MP por la presencia del grupo tiocarbonilo a lo largo de la matriz biopolimérica. En ese aspecto, la estabilidad del grupo xantato es una ventaja para su aplicación en la remoción de MP bajo diferentes condiciones de pH y temperatura [14]. Además, los xantatos son ampliamente usados en procesos de flotación debido a la eficiente interacción entre los iones metálicos y los átomos de azufre [16], siendo éstos parte del grupo xantato, y desempeñando así un papel fundamental para la flotación de metales pesados (como el plomo) procedentes de minerales como la chalcopirita y/o pirita [15].

Por otro lado, el incremento en la demanda mundial de níquel (Ni) para la fabricación de una serie de dispositivos tecnológicos y electrónicos tales como baterías y pilas, ha generado que la exportación/importación de este elemento crezca de manera acelerada especialmente en países subdesarrollados [17]. Sólo en China, de 2000 a 2015, la demanda total de níquel aumentó en un 400%, así como la minería doméstica de 3% a 83% [18]. Debido a este notable aumento, la minería de níquel y sus actividades han generado impactos negativos en el medio ambiente debido a la destrucción de la vegetación nativa, así como también se ha detectado la presencia de este metal y muchos otros en las aguas residuales [19,20]. Lamentablemente, la exposición a largo plazo de níquel ha generado graves daños para la salud [21] ya que este metal en pH ligeramente ácidos está ionizado completamente y se filtra en el agua potable [22,23]. Por esas razones, la necesidad de adoptar nuevas estrategias para la eliminación/recuperación de MP de los efluentes es un desafío para los investigadores del rubro ambiental. Con el objetivo de eliminar el alto nivel de MP presentes en las soluciones acuosas, se han empleado una serie de métodos como la adsorción [24], precipitación por reducción química [25,26], granulación [27], oxidación con H₂O₂ [28] y muchos otros citados en la literatura [29]. Sin embargo, la mayoría de estos métodos son inviables en términos de costo y aplicación. Por lo tanto, nuevas alternativas eco-amigables basadas en materiales

biopoliméricos capaces de eliminar los MP en soluciones acuosas están ganando considerable atención desde un punto de vista industrial [30]. Por ejemplo, la utilización de un compósito a base de alginato de calcio entrecruzado con quitosano mostró resultados favorables para la remoción de Ni(II) en medio acuoso [31]. Además, los xerogeles de alginato de calcio fueron efectivos para eliminar Cd(II), Pb(II) y Cu(II) [32]. De acuerdo con las nuevas tendencias en la modificación química para la fabricación de materiales biológicos a un nivel industrial, los biopolímeros como el alginato, la celulosa o el quitosano son vistos como potenciales matrices por su bajo costo, impacto ambiental, disponibilidad de recursos y principalmente por su selectividad hacia iones divalentes [33]. En este contexto, el estudio de matrices a base de celulosa, quitosano y sus derivados químicamente modificados [34] han permitido mejorar sus propiedades y afinidad hacia MP ya sea en forma de compósitos [8,35], nanomateriales [36,37] y/o adsorbentes [38,39]. No obstante, pocos estudios se han enfocado en explorar la posibilidad de usar el alginato para la remoción de Ni(II) en medio acuoso [30,40]. En ese contexto, la modificación química de alginato ha demostrado ser una alternativa para el desarrollo de nuevos biopolímeros floculantes capaces de remover MP en soluciones acuosas.

1.2. Estado del arte

La xantación de biopolímeros ha sido llevada a cabo utilizando una serie de polisacáridos como matriz, principalmente quitosano y almidón; aunque también se ha trabajado con materiales lignocelulósicos y materiales carbonosos.

▪ Almidón

El almidón es uno de los polisacáridos más económicos que puede ser usado como soporte para xantación.

- 1) Una de las primera publicaciones relacionadas a la xantación de biopolímeros empleando almidón como soporte, fue reportada por R. E. Wing, W. M. Doane, y C. R. Russell de mediados de los setenta [41]. En su trabajo, almidones insolubles fueron preparados mediante xantación y entrecruzamiento a diferentes condiciones. Así también, el efecto de secado mediante liofilización y en condiciones ambiente (en un desecador) fue estudiado. El efecto del contraión mediante el uso de $Mg(OH)_2$ y KOH también fue objeto de estudio. El tiempo de reacción fue un factor importante que se tomó en consideración llegando a la conclusión de que tanto 4 h como 16 h eran tiempos óptimos para conseguir biopolímeros con altos niveles de capacidad de adsorción de metales pesados en medio acuoso.
- 2) Almidones xantados porosos fueron preparados y evaluados para la remoción de $Pb(II)$ en medio acuoso [11]. En este estudio se concluyó que la capacidad de adsorción depende fuertemente de la relación disulfuro de carbono/almidón usado durante la reacción. En lo referente a la adsorción de $Pb(II)$, se evidenció que el modelo de pseudo-segundo orden fue el que mejor se ajustó a la cinética, mientras que el modelo de Langmuir explicó muy bien el proceso de adsorción a temperatura constante. La máxima capacidad de adsorción alcanzada fue de 109 mg g^{-1} cuando las condiciones fueron optimizadas a un tiempo de 20 min.

▪ Quitosano

A pesar de su relativo alto costo en comparación a otros polisacáridos, varios intentos han sido llevados a cabo utilizando quitosano como soporte y disulfuro de carbono para la modificación química.

- 1) Las partículas de quitosano/poli-vinil alcohol magnético modificado con xantato se prepararon mediante un método de gelificación momentáneo y se caracterizaron para

posterior evaluación de sus propiedades químicas [42]. Los análisis FT-IR así como XRD indicaron que la mayoría de los picos característicos del polisacárido se redujeron en el espectro de quitosano modificado en comparación con el espectro de quitosano puro. El área de superficie BET, el volumen total de poros y el valor de saturación de magnetización fueron $15.52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.048 \text{ cm}^3 \text{ gy}^{-1}$ y 34.8 emu g^{-1} respectivamente. Basado en los análisis de imágenes SEM, la superficie rugosa y desigual del adsorbente favorece el rendimiento en la adsorción de Pb(II).

- 2) La preparación de un compósito a base de una mezcla de *Pseudomonas putida I3* y *Talaromyces amestolkiae* con quitosano xantado en tiourea, fue llevado a cabo exitosamente para su aplicación en remoción de metales. En este estudio las esponjas fueron preparadas para investigar su efecto frente a los iones Pb(II) en solución acuosa [43]. Los biosorbentes preparados poseían una estructura macroporosa tridimensional conveniente para la adsorción de metales. Las capacidades máximas de adsorción fueron 232.03 y 241.61 mg g^{-1} con 40% de *P. putida I3* y 15% de *T. amestolkiae*, respectivamente. Ambos biosorbentes preparados fueron efectivos para eliminar metales pesados de efluentes artificiales que contenían varios metales pesados a niveles traza y saturados, principalmente de Pb(II).
- 3) La adsorción competitiva de Pb(II), Cu(II) y Zn(II) ante un nuevo quitosano magnético modificado con xantato fue investigado sistemáticamente en sistemas metálicos simples y ternarios [44]. En un solo sistema, los estudios de equilibrio mostraron que la adsorción de Pb(II), Cu(II) y Zn(II) siguió el modelo de Langmuir y las capacidades máximas de adsorción fueron 76.9 , 34.5 y 20.8 mg g^{-1} , respectivamente. Los estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y electrones de rayos X mostraron que el grupo tiol y amino participaron activamente en la quelación de Pb(II), Cu(II) y Zn(II).
- 4) La modificación química de quitosano y disulfuro de carbono permitió la xantación y posterior caracterización por métodos espectroscópicos de FT-IR así como de RMN es estado sólido [45]. También, en este estudio se realizaron ensayos termogravimétricos y morfológicos para evaluar la superficie del material. La remoción de Cr(VI) se repotenció a pH 3 y mejoró considerablemente (71 mg L^{-1}) en comparación con el quitosano usado como control; es decir, sin modificar (49 mg L^{-1}).

- 5) La obtención de compuestos biopoliméricos cargados magnéticamente se realizó con una mezcla de quitosano-Fe(III) en presencia de disulfuro de carbono para uso eficiente en la eliminación simultánea de tetraciclina (TC) y Cd(II) [46]. Los estudios cinéticos demostraron que la adsorción se realizó de acuerdo con un modelo de pseudo-segundo orden. Las isothermas de adsorción fueron bien descritas por el modelo Langmuir, con una capacidad de adsorción máxima para TC y Cd(II) de 516.29 y 194.31 mg g⁻¹, respectivamente. Se propuso que el efecto sinérgico de la adsorción TC y Cd(II) se debía a la formación del complejo TC-Cd (II) que enlaza al adsorbato y el adsorbente.

- **Biomasa celulósica**

El empleo de materiales lignocelulósicos es una buena alternativa para ampliar el proceso de xantación, ya que estas materias primas son de bajo costo y se encuentran ampliamente disponibles.

- 1) El tratamiento alcalino de biomasa lignocelulósica previa xantación aumentó la reactividad y la accesibilidad de la celulosa además de favorecer el mecanismo de degradación oxidativa [47]. La xantación asistida por ultrasonido de celulosa alcalina fue optimizada mediante la metodología de superficie de respuesta con un diseño de Box-Behnken. Las condiciones óptimas fueron las siguientes: 1,3 mol de L⁻¹ NaOH, tiempo de ultrasonido de 71.6 min y 1.5 mL de dosis de CS₂. Los análisis de FT-IR, SEM y XPS confirmaron que el proceso de síntesis fue el adecuado y se logró la modificación química de la celulosa eficientemente. La biosorción de Pb(II) en el xantato de celulosa obedeció al modelo de pseudo-segundo orden y al modelo de Langmuir. El mecanismo de sorción se atribuyó a la formación de complejos en la superficie o al intercambio iónico.
- 2) La preparación de xantato de aserrín modificado con etanodiamina para la eliminación de Cu(II) y Ni(II) en solución acuosa fue llevado a cabo por Xia et al., [48]. En este trabajo se investigó la influencia de varios parámetros de reacción de complejación, como la temperatura y la dosis de adsorbente. Así también, se calcularon los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción de Cu(II) y Ni(II), demostrando que la adsorción es un proceso exotérmico. Los resultados mostraron además que la afinidad de cada ion metálico sobre la superficie de aserrín modificado estaba influenciada por la presencia de ambos iones de metales pesados.

- **Materiales carbonosos**

Los materiales carbonosos son conocidos como adsorbentes universales y presentan ventajas únicas frente a otros materiales, tales como elevada capacidad de adsorción. Esta última propiedad está directamente relacionada con la textura y la superficie del material.

- 1) Mediante la síntesis de un agente floculante a base de glucomanano de Konjac (reticulado con epíclorhidrina y nitrato amónico de cerio como iniciador) fue posible remover iones Cu(II) a diferentes concentraciones, siendo la turbidez y el pH los principales factores involucrados en la eficiencia del proceso de floculación [49].
- 2) El rendimiento de un nuevo agente quelante se evaluó midiendo la eficacia en la remoción de Cr(VI) utilizando poliacrilamida como soporte [50]. Los análisis de FT-IR demostraron que la poliacrilamida xantada es un material cristalino, el cual se ve afectado levemente después de la interacción con metales pesados. Los ensayos por EDS probaron que el complejo formado es producto de un mecanismo de complejación entre los materiales carbonosos y el ion metálico. Además, óptimos resultados se obtuvieron cuando la relación CS₂/NaOH fue 1:3, mientras que, la eficiencia era proporcional a la dosis.
- 3) Esferas de carbón fueron preparadas mediante el método hidrotermal, mientras que Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) y grafito se oxidaron según el método de Hummers [12]. Las esferas preparadas y los materiales carbonosos (MWCNT y grafeno) se utilizaron como soporte para la reacción con disulfuro de carbono para la formación de grupos xantatos. El efecto de la dosis de disulfuro de carbono fue estudiado y se evidenció un aumento en el porcentaje de remoción proporcional a la masa de alginato xantado; mientras que la cinética de sorción se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden. Los máximos valores de capacidad de sorción fueron 250.0, 357.1 y 500.0 mg g⁻¹ para las esferas, MWCNT y grafeno respectivamente.

1.3. Justificación técnica

El alginato es un biopolímero que se extrae de las algas pardas y se caracteriza por su gran afinidad hacia iones metálicos pesados en medio acuoso; lo cual se atribuye principalmente a la presencia de grupos funcionales en su estructura como ácidos carboxílicos e hidroxilos. No obstante, la afinidad de este biopolímero por iones metálicos pesados puede ser mejorada mediante la introducción de nuevos grupos funcionales de carácter blando en la cadena polimérica. En ese sentido, la xantación es una reacción química que permite la modificación estructural del alginato, pudiéndose así mejorar considerablemente las propiedades de sorción hacia metales pesados en el agua. Con respecto a este tema, el empleo de alginato sin modificar para eliminar cadmio [7] y mercurio [51] ha sido viable, mientras que resultados alentadores en la remoción de arsénico también han sido reportados [52]. Por estas razones, la utilización de alginato como matriz para eliminar MP en estado iónico debe enfocarse en promover y mejorar las propiedades más importantes del biopolímero en relación a su afinidad hacia iones divalentes. Por ejemplo, las propiedades de sorción se pueden mejorar cuando los agentes quelantes son enlazados químicamente a la matriz biopolimérica, siendo el proceso de xantación una opción para la modificación química con el objetivo de eliminar MP en soluciones acuosas. La problemática de la contaminación de los sistemas acuosos debido a la presencia de MP como plomo, cadmio, níquel, zinc y cobre está generando efectos perjudiciales en la salud de las personas que viven en zonas aledañas a campamentos mineros. La baja concentración de estos metales en las aguas residuales ($<50 \text{ mg L}^{-1}$) es un tema muy importante que debe tenerse en cuenta cuando se emplean nuevos materiales para la eliminación de este tipo de contaminantes que no son biodegradables. Además, el efecto del pH sobre las propiedades de sorción debe explorarse porque la protonación de algunos grupos funcionales en la matriz del biopolímero puede influir negativamente en el proceso de sorción [53]. Hoy en día, la eliminación de MP a niveles traza es uno de los problemas más difíciles relacionados con la sorción de este tipo de contaminantes porque la necesidad de usar filtros y membranas aumenta considerablemente el costo en el tratamiento de los efluentes. A pesar de esto, recientemente se han desarrollado nuevos biopolímeros capaces de remover metales en altas concentraciones, por lo que este trabajo pretende proporcionar un método eficiente para xantatar alginato a través de una reacción de modificación química con disulfuro de carbono para su aplicación en la eliminación de MP en soluciones acuosas.

1.4. Justificación social

La falta de acceso al agua potable en el Perú es la principal causa de una serie de conflictos sociales entre las comunidades y empresas mineras. La industria minera es muy importante para el Perú porque durante el 2003 al 2013 contribuyó con el 59% del total de exportaciones del país, representando así el 15% de lo recaudado en impuestos durante esos años [1]. Sin embargo, la cancelación de operaciones mineras como lo ocurrido en Tambogrande (Piura) en el 2002 producto de un referéndum (95% estuvo a favor de cerrar la mina), evidencian la necesidad de un trabajo conjunto entre empresas y comunidades por la preservación de los recursos hídricos [54]. Por otro lado, según estudios realizados en el 2012 en la selva de Madre de Dios, la minería informal extrajo 40 toneladas métricas de oro usando mercurio para dicho proceso; habiéndose incrementado esta actividad en un 400% entre los años de 1999-2012 [5]. Desafortunadamente, la presencia de MP en sistemas acuáticos producto de la minería tanto artesanal como industrial se ha convertido en un problema serio que atienden una serie de empresas que operan bajo la supervisión del gobierno. En ese sentido, a pesar de las normas y regulación actual existente, muchas empresas (mineras principalmente) tienen serios problemas legales con entidades del estado por el inadecuado tratamiento de sus efluentes, los mismos que usualmente son vertidos en ríos y lagos, generando así un grave daño a los ecosistemas colindantes a los campamentos mineros. Lamentablemente, el impacto negativo de estas industrias junto con la poca supervisión por parte de entes gubernamentales ha causado efectos perjudiciales en la salud de las personas. Por citar algunos ejemplos, podemos mencionar un estudio publicado en el 2019 que describe la grave problemática producto de la contaminación por mercurio en el Perú; cada año alrededor de 150 mil personas son expuestas a este metal producto de la minería ilegal [55]. Otro estudio realizado por el Banco Mundial revela que La Oroya es la quinta ciudad más contaminada del mundo y uno de los lugares más desagradables para vivir por los altos niveles de contaminación existentes en dicha zona [56]. Y es que los altos niveles de sustancias tóxicas presentes en el agua, principalmente MP como mercurio, arsénico y plomo vienen ocasionando serios problemas de salud a los pobladores. Según un artículo publicado en la revista peruana Public Health Medical [57], la prevalencia de alta concentración de plomo en la sangre humana ($Pb > 10 \mu g dL^{-1}$) llevó a concluir que el 84.7% de la población de la Oroya sufre de intoxicación y plumbemia. Asimismo, la mayoría de los niños (55.8%) además de estar intoxicados, también sufren de desnutrición crónica, mientras que algunos otros tenían anemia 23.0% y un pequeño grupo de 5.9% sufría de retardo mental.

1.5 Importancia de la investigación

El desarrollo de esta tesis nació a raíz de la posibilidad de xantatar alginato a través de la unión entre los oxígenos de los grupos hidroxilo ubicados en las posiciones C-2/C-3 y una molécula quelante como el disulfuro de carbono para la formación del grupo xantato a lo largo de la matriz biopolimérica. La formación de complejos metálicos insolubles debido a la interacción entre los grupos xantatos y los iones de MP es común en este tipo de agentes quelantes, los mismos que son muy estables en medio acuoso al no descomponerse ni degradarse [41]. En general, la interacción entre los MP y los grupos manurónicos del alginato depende de varios factores como la temperatura, fuerza iónica, iones interferentes, etc. Todos estos factores son de gran importancia para obtener una óptima interacción; en ese sentido, se ha confirmado el mecanismo de formación de complejos de metales pesados de alginatos con iones plomo y cadmio a través de los grupos carboxilato [58]. En el caso del quitosano por ejemplo, los grupos amino han demostrado desempeñar un papel importante por la alta afinidad que generan hacia los iones cobre, zinc, cadmio y níquel según el orden mencionado previamente [33]. Por lo tanto, para mejorar las interacciones químicas y/o físicas hacia los MP, la modificación química [59] surge como una alternativa capaz de aumentar y mejorar las propiedades de resistencia mecánica, estabilidad térmica, etc [60]. De esta manera, el uso de alginatos químicamente modificados podría ser una alternativa para ensayos futuros en sistemas de lecho empacado o en membranas de adsorción para su aplicación en plantas piloto de tratamiento de relaves mineros. Hasta la fecha aún no se ha explorado la xantación de alginato, proceso caracterizado por la elevada alcalinidad del medio a fin de lograr la formación de grupos xantato en la matriz del polisacárido. Producto de las condiciones de reacción, la xantación suele ir acompañada de procesos degradativos que son evidenciados en la disminución del peso molecular debido a la escisión de los enlaces glucosídicos por la hidrólisis alcalina y/o mecanismo de pelado o “peeling” [61]. Este tipo de procesos están asociados a la presencia de los contraiones en el medio. Esto se evidenció en un trabajo realizado con una serie de almidones insolubles xantatados con hidróxido de calcio/magnesio [41] y se estudió su afinidad hacia determinando MP. Dicho estudio fue una motivación para explorar el efecto de los iones sodio/potasio durante la xantación en esta tesis. Además, es de vital importancia explorar el efecto de la base durante la xantación para así evitar reacciones que favorecen la degradabilidad de los materiales químicamente modificados [62]. Este fenómeno podría ser un inconveniente porque el objetivo de xantatar alginato se fundamenta en mejorar sus propiedades de floculación más que hidrolizar las cadenas biopoliméricas. Por los motivos anteriormente explicados, la posibilidad de utilizar al alginato como matriz para la xantación permitiría tener un mayor entendimiento sobre la interacción de este polisacárido químicamente modificado y los metales pesados en medio acuoso para

posibles aplicaciones en el rubro de tratamiento de aguas. Por tanto, esta tesis se enfocó en el estudio del tiempo de reacción, dosis de disulfuro de carbono y el efecto del contraión aportado por la base. Todos estos parámetros se estudiaron según un modelo simétrico con el objetivo de brindar un método amigable al medio ambiente y con miras a posibles aplicaciones a nivel industrial. Para comprender las interacciones de los alginatos modificados y sus complejos metálicos, se realizaron análisis por FT-IR así como RNM en estado sólido. Más aún, esta tesis avoca su estudio en brindar nuevos indicios acerca a la xantación de alginato a través de la caracterización mediante técnicas de RMN en estado sólido y líquido. Los posibles cambios a nivel estructural brindarán indicios de la modificación química vía xantación mas no es objeto de esta tesis proponer posibles estructuras debido a que ello implica realizar estudios de regioselectividad y porcentaje de modificación, lo que escapa al objetivo de este trabajo.

1.6 Hipótesis

La preparación de alginatos xantados es una alternativa efectiva y ecológicamente viable para su aplicación en la remoción de Pb(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) en sistemas acuosos. Teniendo en cuenta que el alginato modificado con disulfuro de carbono presentaría una base blanda en su estructura, la posibilidad de interactuar ya sea de manera electrostática o covalente con ácidos blandos como el cadmio o el zinc, es muy viable según los postulados de la ley de Pearson.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo general

- Modificar químicamente el alginato mediante un proceso de xantación para evaluar las interacciones con metales pesados en sistemas acuosos.

1.7.2. Objetivos específicos

- Explorar el efecto del tiempo de reacción, dosis de CS_2 y efecto del contraión de la base durante la xantación y su afinidad con los MP.
- Caracterizar los alginatos xantados mediante diversas técnicas espectroscópicas tales como FT-IR, EDX, ^1H RMN, ^{13}C RMN y DOSY.
- Estudiar la afinidad de los alginatos xantados hacia los iones plomo, cadmio, zinc, cobre y níquel en medio acuoso.

Capítulo II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2. Modificación química de alginato

2.1. Alginato

Los alginatos son una familia de copolímeros lineales que contienen ácidos urónicos unidos mediante enlaces (1→4) β-D-manurónico (M) y α-L-gulurónico (G). La composición en bloque, la secuencia de éstos, así como el peso molecular depende de diversos factores como la estación de cosecha, tipo de alga, temperatura del agua, etc [63]. El alginato comercial se extrae típicamente de las algas pardas (*Phaeophyceae*), donde tiene la función de ser el soporte estructural de la planta. Además, algunos tipos de especies bacterianas de *Azotobacter* y *Pseudomonas* son capaces de producir alginato y han generado gran interés para la industria por las aplicaciones en biotecnología [64]. La relativa abundancia de los residuos manurónicos y gulurónicos, así como su conformación macromolecular determinan las propiedades físicas y su afinidad por los iones divalentes, especialmente cuando se utiliza materias primas comerciales de origen desconocido, ya sea por el tipo de alga y/o su procedencia (lugar de cosecha). Todas estas propiedades relacionadas a la distribución espacial de los ácidos urónicos explican la rigidez de las cadenas y es que los ácidos poligulurónicos contienen dos residuos enlazados de manera diaxial según un enlace α-L-gulurónico [65] (**Fig. 1A**). Por el contrario, la forma de silla-echada tiene una longitud de repetición molecular de 10.35 Å, enlazadas de manera di-ecuatorial mediante enlaces β-D-manurónicos (**Fig. 1B**). Se especula que, la diferencia en la conformación entre los dos bloques homopoliméricos es la principal responsable de su afinidad variable por los iones de metales pesados. La afinidad de algunos metales divalentes varía entre los alginatos con diferentes relaciones M/G pero en general, la afinidad de los alginatos por los cationes divalentes es en el siguiente orden: Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) y Ca(II). Más aún, los coeficientes de selectividad de los alginatos son altamente dependientes de las tres diferentes estructuras en bloque– residuos G consecutivos, residuos M consecutivos y residuos MG alternados (**Fig. 1C**). La formación de los geles de alginato usualmente se lleva a cabo con la presencia de iones Ca(II). La gelación se ve favorecida cuando los alginatos tienen un alto contenido de bloques gulurónicos. Este comportamiento en particular puede explicarse porque los residuos G tienen una conformación ¹C₄, generando así cavidades que forman el modelo de la “caja de huevos” o “egg-box model”, favoreciendo así la formación de geles de alginato de calcio [66].

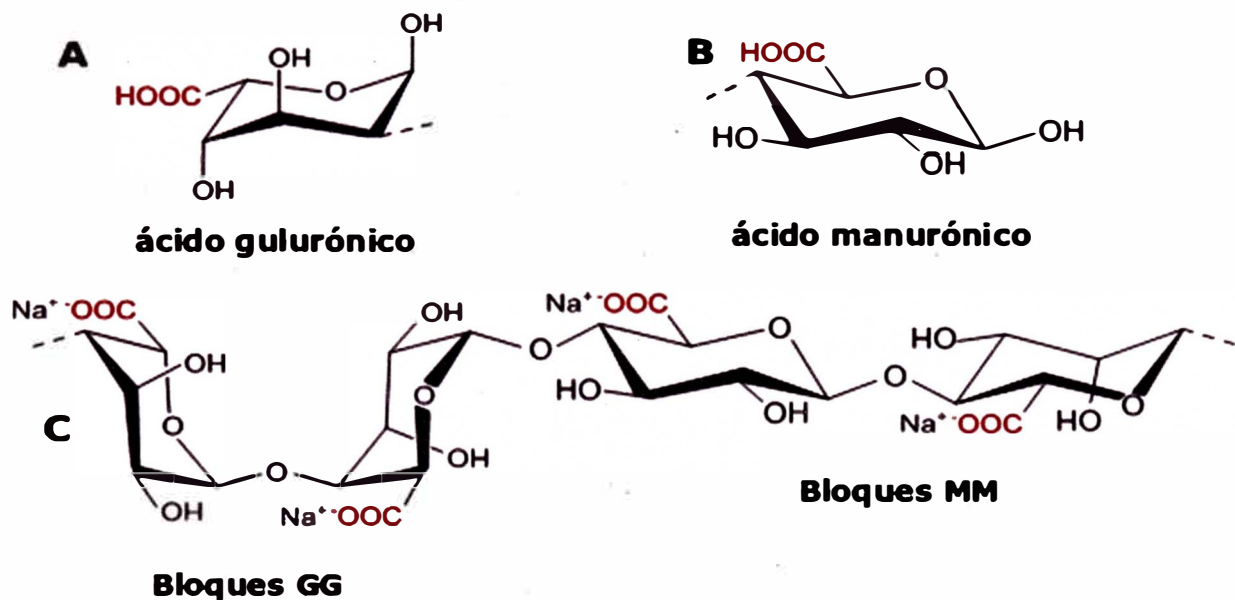


Figura 1. Estructura del alginato: (A) ácido gulurónico, (B) ácido manurónico y (C) composición en bloques.

2.2. Xantación de biopolímeros

La modificación química de biopolímeros utilizando disulfuro de carbono se fundamenta en la posibilidad de introducir el grupo tiocarbonilo ($C=S$) a la columna vertebral del polisacárido a través de un proceso de modificación química llamado xantación. Es un hecho bien conocido que los átomos de azufre en forma de grupos tiol y/o tiona (tiocarbonilo) favorecen considerablemente la interacción hacia los iones metálicos divalentes. Como resultado de esta interacción (no)electrostática, los xantatos se utilizan en diversas áreas de la industria, tales como la agricultura, medicina y especialmente la minería. Con respecto a esta última, los xantatos se usan ampliamente en la industria minera por su alta selectividad hacia varios iones metálicos en sistemas acuosos, y se emplean para separar la masa rica en metales del concentrado mediante un proceso de flotación ya que, los xantatos son sustancias reactivas de bajo costo en grandes volúmenes. A nivel de laboratorio, los alquixantatos se producen haciendo reaccionar los alcoholes correspondientes con disulfuro de carbono. Una de las principales ventajas es que los xantatos pueden conservarse a temperatura ambiente; sin embargo, pueden volver a su forma de alcoholes en presencia de agua [48].

En el caso de los polímeros que contienen grupos hidroxilo como el alginato, la capacidad de realizar una xantación es factible porque la unión del disulfuro de carbono a la cadena principal es a través del grupo hidroxilo desprotonado en C-2/C-3 generado por las fuertes condiciones alcalinas. La química de los alquixantatos y materiales relacionados como los tiocarbamatos y tritiocarbonatos radica en la presencia del grupo funcional $R-XS_2^-$ ($X = O, NH$ o S para xantatos, tiocarbamatos y tritiocarbonatos, respectivamente). Los xantatos pueden ser aplicados para la recuperación de metales durante el proceso de tratamiento de aguas residuales, debido a su alta afinidad con los metales pesados y especialmente por su fácil preparación ecológica. Este tipo de moléculas posee propiedades únicas que proporcionan

nuevas alternativas de mejorar las interacciones hacia los MP en sistemas acuosos [16]. Estas propiedades derivan principalmente de la baja estabilidad parcial de los xantatos en comparación con los tioles, carboxilos y aminas. Este hecho proporciona a los xantatos (y similares) una forma de medir su reactividad ya que al ser insolubles, favorecen la floculación a diferencia de los tioles que al encontrarse cargados, favorecen la solubilidad.

2.2.1. Xantación de alginato

Hasta la fecha no se han reportado trabajos relacionados a la xantación de alginato para la remoción de metales pesados en medio acuoso. En un trabajo previo se demostró que la modificación química de alginato con tiosemicarbazida fue posible gracias a las reacciones de oxidación y aminoficación reductora para su aplicación en la remoción de plomo y cadmio [67]. La modificación química de alginato para aplicaciones en remoción de metales en efluentes acuosos, se fundamenta casi siempre en la incorporación de bases que tienen un carácter blando, promoviendo de esta manera la interacción con ácidos blandos como MP presentes en el medio. Esta idea se sustenta en el principio de ácidos y bases duras y blandas o la también conocida Ley de Pearson. Muchos iones metálicos se comportan como ácidos blandos, los mismos que interactúan preferentemente con bases blandas en medio acuoso. Usualmente los grupos xantato forman complejos metálicos insolubles, por lo que la separación de la fase sólida de la líquida es favorable para la separación de los residuos sólidos. La molécula utilizada para realizar los procesos de xantación es el disulfuro de carbono, la misma que tiene un par de átomos de azufre que en medio acuoso podrían estar predispuestos a interactuar favorablemente con los MP. Durante el proceso de xantación es necesario tener un control minucioso de algunos parámetros de reacción para lograr una efectiva incorporación del disulfuro de carbono en la red polimérica del alginato, teniendo en cuenta que el contraión aportado por la base usada podría influir en las propiedades de estabilidad de los biopolímeros [41]. Nuevas tendencias en la modificación química de polisacáridos aparecen como nuevas alternativas a fin de aumentar las propiedades de floculación, fuerza mecánica, estabilidad térmica, etc. Algunos autores han evaluado la xantación desde un punto de vista estructural, por lo que algunas propuestas en relación a la regioselectividad del grupo xantato han sido estudiadas a raíz de que muy pocas matrices biopoliméricas han sido evaluadas estructuralmente. En ese sentido, podemos citar a Sankararamakrishnan et al. [45] quien afirmó que la xantación del quitosano ocurre en C-6 y no en C-3 o C-2. Mientras que C. Wang et al. [47] mediante análisis por XPS confirmó la introducción del grupo xantato en la celulosa.

2.3. Caracterización de alginatos xantados

2.3.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno

Hoy en día, las técnicas de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se han convertido de lejos en una de las herramientas más importantes para el análisis estructural de alginatos moderadamente despolimerizados en solución acuosa. Una caracterización completa de los polisacáridos desde un punto de vista estructural puede lograrse eficientemente mediante RMN para la determinación de la relación M/G y la estructura secuencial de los bloques urónicos. La necesidad de conocer estos dos últimos parámetros se basa en el hecho de que las propiedades macroscópicas del biopolímero están directamente relacionadas a la relación M/G así como con la distribución secuencial. Mediante RMN es posible estimar las fracciones monoméricas (F_G y F_M), diadas (vecinos cercanos F_{GG} , F_{GM} , F_{MG} and F_{MM}) y triadas G-centradas (vecinos más próximos F_{GGG} , F_{GGM} , F_{MGG} and F_{MGM}) en la región comprendida entre 5.4-4.5 ppm (observar Fig. 2) previa hidrólisis. La determinación del porcentaje de grupos manurónicos y gulurónicos podría realizarse según cálculos reportados en la bibliografía [66]:

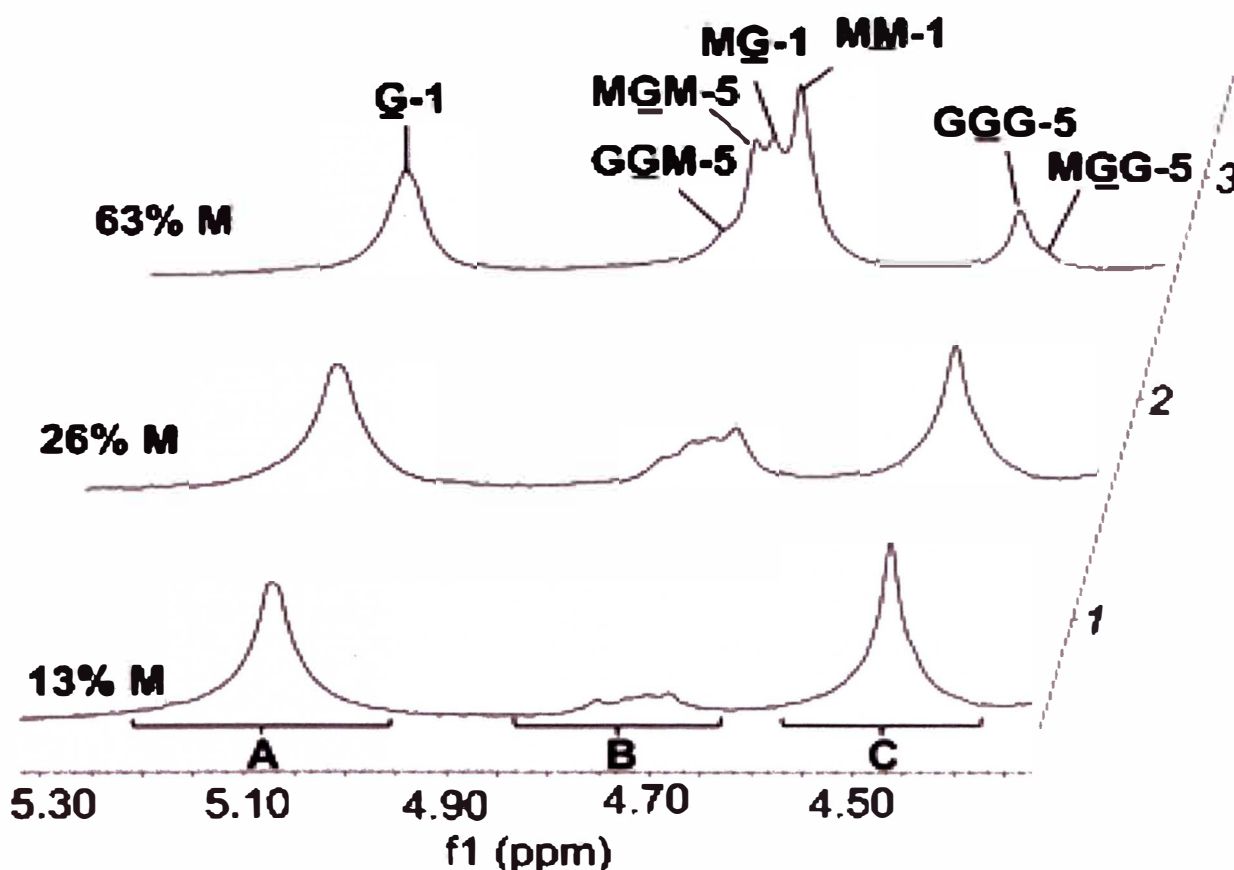


Figura 2. Región anomérica analizada por ^1H NMR de alginatos con diferente porcentaje de grupos manurónicos (M) (Figura tomada de ref. [66]).

La posibilidad de usar espectroscopía de RMN en estado líquido para el análisis de oligómeros de alginato está en función de que las muestras de alginatos xantados presenten un elevado

grado de despolimerización. En trabajos previos, Holtan et al. se enfocó en el estudio de dímeros, trímeros y pentámeros de alginato mediante ^1H y ^{13}C RMN [68]. Para el caso de análisis de alginatos xantados, la etapa concerniente a la hidrólisis de alginato es posible de omitirse por el elevado grado de despolimerización que exhiben los alginatos por las condiciones de reacción durante la modificación química.

2.3.2. Técnicas espectroscópicas HSQC y HMQC

El experimento más corrientemente utilizado en RMN 2D es el denominado HSQC (heteronuclear single-quantum correlation) cuya secuencia de pulsos difiere a las técnicas usuales en una dimensión. En este tipo de técnica, los períodos entre pulsos son los denominados “ecos de spin”, en los que se aplican pulsos de 180° a ambos spines. Los desfases debidos a los desplazamientos químicos se re-enfojan al final del período, pero el acoplamiento evoluciona durante el tiempo total, que se escoge como $2D=1/(2J_{\text{HX}})$, siendo J_{HX} la constante de acoplamiento a través del enlace que une al ^1H con el heteronúcleo. Con ello, se crea la condición necesaria (conversión de magnetización en-fase en anti-fase) para la transferencia de magnetización (más correctamente transferencia de coherencia) al núcleo X, lo que se lleva a cabo mediante pulsos de 90° simultáneos a ambos spines.

Un nuevo experimento de eco de spin realiza la operación contraria a la llevada a cabo al principio del experimento (conversión de magnetización anti-fase en magnetización en-fase), que se detecta, mientras se desacopla el heteronúcleo. El espectro HSQC (**Fig. 3**) es de esencial importancia en el proceso de diseño y descubrimiento de nuevos fármacos por la técnica de RMN, debido fundamentalmente a la extrema sensibilidad de los desplazamientos químicos respecto a interacciones receptor-ligando, que pueden detectarse aún en el caso de que éstas sean de muy pequeña afinidad, lo que la hace singularmente útil con propósitos de detectarlas [69]. Todos estos alcances de RMN 2D se fundamentan en la posibilidad de correlacionar átomos heteronucleares; lo cual es posible de llevarse a cabo mediante las técnicas de (^1H , ^{13}C)-HSQC o HMQC. Estas herramientas son de suma utilidad para identificar la relación protón-carbono y asociar las señales que correlacionan ambos núcleos. Para el análisis de mezclas complejas que podrían ocasionar el solapamiento de las señales de los protones/carbonos, la técnica de HSQC es más adecuada que el HMQC porque ofrece señales más finas. Ambas técnicas, HMQC y HSQC son usualmente adquiridas por desacoplamiento de ^1H durante el tiempo de relajación. Sin embargo, es necesario resaltar que los desplazamientos químicos de los hidrógenos y los “crosspeaks” por HSQC o HMQC no son exactamente iguales o idénticos a las señales obtenidas por ^1H [o (^1H , ^1H)-COSY y (^1H , ^{13}C)-HMBC]. Esta última técnica representa a los ^{12}C enlazados a los protones (a menos que la muestra esté isotópicamente marcada), mientras las señales en el HSQC/HMQC

obviamente representan a los ^{13}C enlazados a los protones cuyo desplazamiento químico difieren ligeramente, y que podrían variar en cierta medida. Aquellas diferencias tan pequeñas en el desplazamiento químico podrían ocasionar que los espectros de HMQC/HSQC necesiten una calibración previa para cierto tipo de muestras. En la práctica, lo más usual es comparar los espectros adquiridos con previos que no presenten cambios y así atribuir las nuevas señales producidas producto de las reacciones químicas [70].

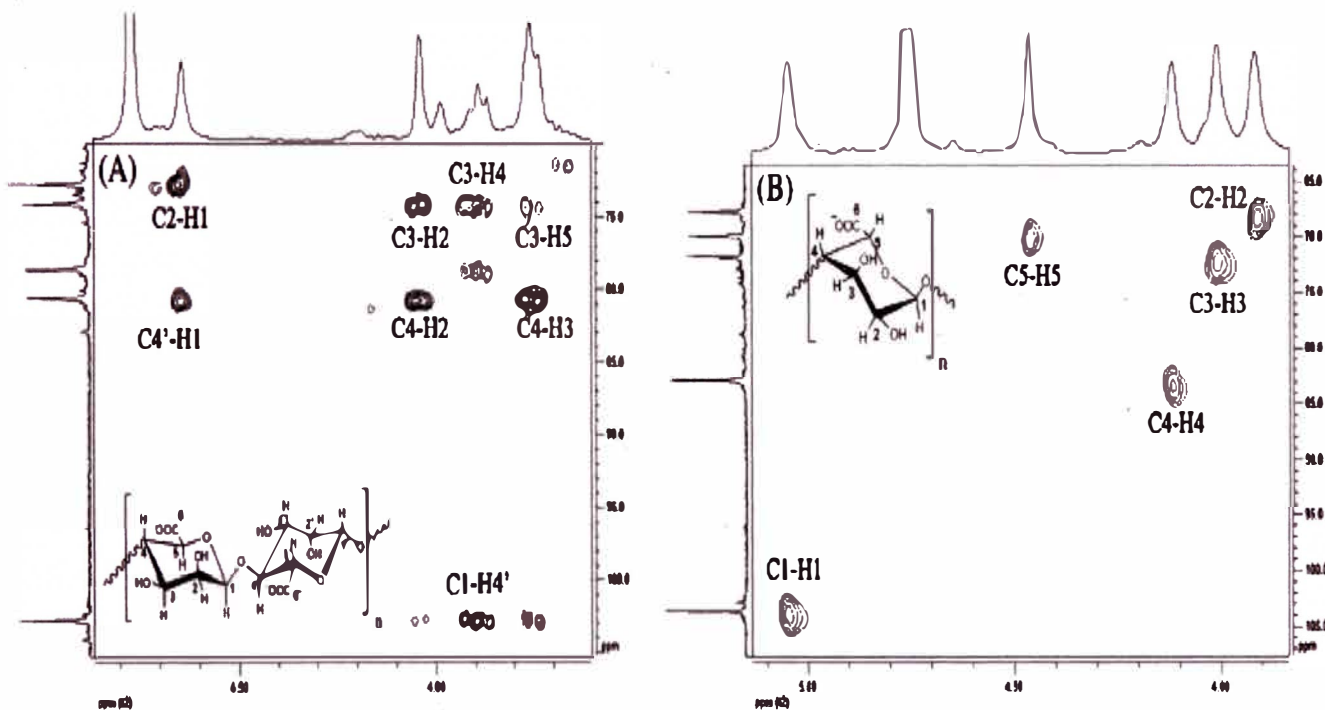


Figura 3. (A) Espectro de $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ HMBC NMR de la fracción rica en bloques MG obtenida por hidrólisis parcial del alginato de sodio de *Durvillaea antarctica*; (B) espectro de $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ HSQC NMR de la fracción poly-G obtenida por hidrólisis parcial del alginato de sodio de *Desmarestia ligulata*. Los espectros fueron obtenidos en D_2O a 70°C , 400 MHz [71].

2.3.3. Espectroscopía de orden difusional (DOSY)

Una forma muy eficiente de representar los resultados obtenidos por experimentos de difusión, es el llamado método DOSY. Esta técnica brinda como resultado un mapa pseudo 2D con el espectro de ^1H -NMR en el eje de las abscisas, mientras que el coeficiente de difusión se representa en el eje de las ordenadas. Esta representación consiste en el procesado de la serie de espectros adquiridos con incrementos de la intensidad de gradiente. Debido a las condiciones de xantación, la formación de una gama de compuestos que generan agregados y/o mezclas debido a las condiciones de reacción es muy posible. Para realizar un análisis respecto a la formación de agregados y/o mezclas, la técnica de DOSY proporciona información crucial por la separación virtual de los compuestos presentes en la muestra. Esto es posible mediante la apreciación de un mapa 2D en el cual el eje x representa el desplazamiento químico, mientras que el eje y representa los coeficientes de difusión. Esta técnica fue desarrollada a inicios de los años noventa y actualmente juega un rol crucial en la

separación de compuestos en mezclas y/o agregados que se producen como subproductos. Las interacciones moleculares juegan un papel muy importante en lo referente al reconocimiento molecular, el cual se basa en los fundamentos de la química supramolecular. Los experimentos por DOSY (Fig. 4) proveen información importante que permite saber si una modificación química fue llevada a cabo con éxito mediante la medición simultánea de los coeficientes de difusión de los compuestos presentes en la muestra. Los coeficientes de difusión reflejan el tamaño efectivo en la forma y tamaño de las especies moleculares. La principal aplicación de esta técnica incluye la estimación de las constantes de acoplamiento así como el desplazamiento químico en sistemas multi-componentes. Además, mediante el DOSY es posible investigar agregados, encapsulados, así como el tamaño y la estructura de sistemas muy lábiles y poco estables [72]. Por citar un ejemplo, mediante esta técnica se pudo confirmar la reacción de grafting de poliacrilamida soportada en alginato de sodio [73].

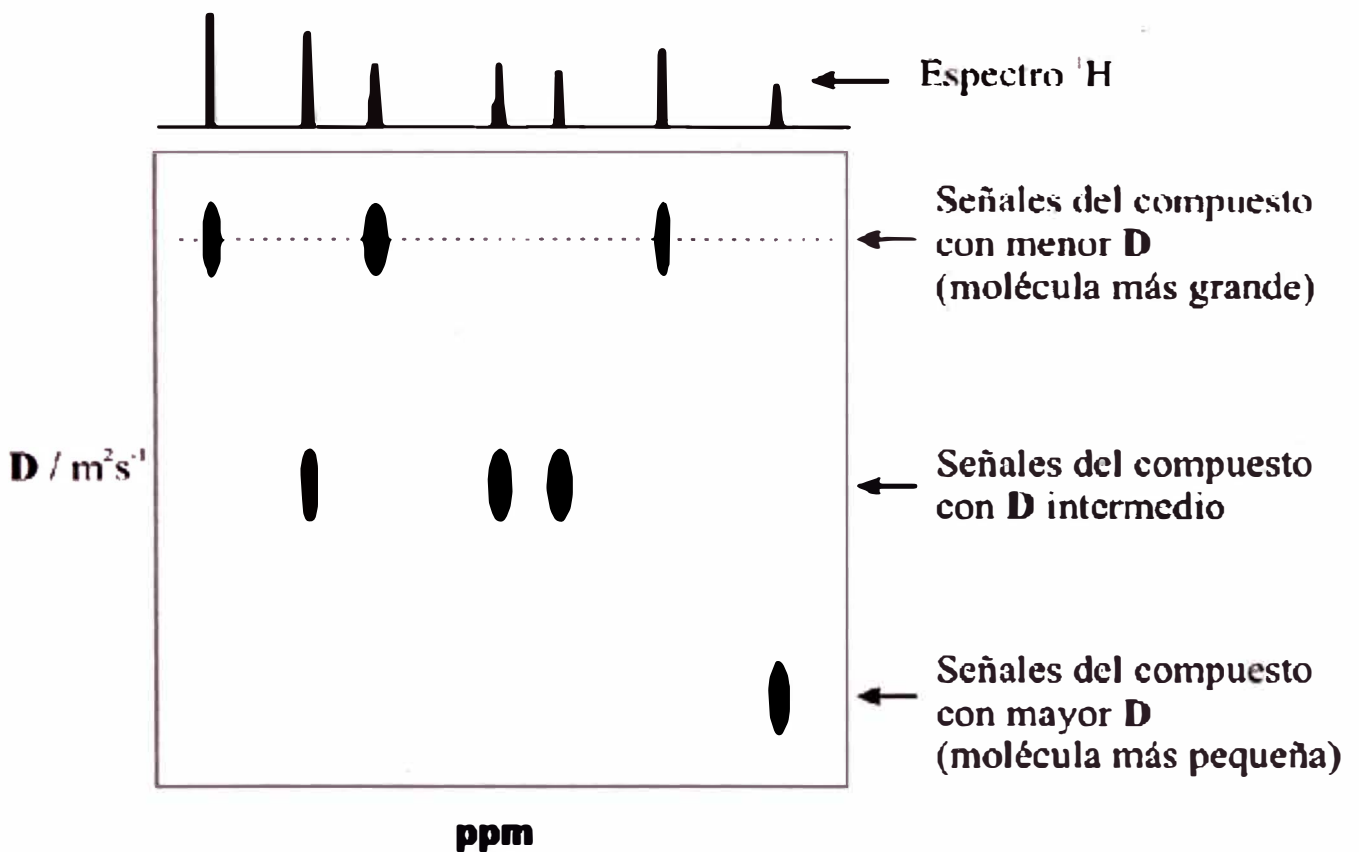


Figura 4. Espectro ^1H -DOSY para una mezcla de varias moléculas.

2.3.4. Estado sólido de ^{13}C con Giro de Angulo Mágico en la Polarización Cruzada

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de sólidos es una técnica no destructiva y una de las más potentes para llevar a cabo análisis cualitativos y cuantitativos de materiales sólidos por la gran variedad de información que ofrece. Sin embargo, comparada con otras técnicas espectroscópicas, esta técnica se caracteriza por su baja sensibilidad, requiriendo grandes

cantidades de muestra a analizar. En RMN de sólidos, un sistema de espines nucleares en presencia de un campo magnético estático es capaz de absorber energía de radiofrecuencia (RF) cuando se irradia con una fuente de RF. Debido a la escasa movilidad de los átomos y moléculas, los espectros que se obtienen muestran señales anchas como consecuencia de las distintas orientaciones de espines en el espacio. Además, cada núcleo se ve afectado, dependiendo de la orientación relativa de la molécula, por su distribución electrónica, el campo magnético externo y por los campos creados en núcleos cercanos. Las principales interacciones responsables del ensanchamiento de las señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar. Con el objetivo principal de conseguir espectros con alta resolución, se han desarrollado técnicas como el giro en el ángulo mágico (MAS, Magic Angle Spinning) que permite promediar a cero algunas de estas interacciones, mejorando considerablemente la resolución de los espectros. Asimismo, actualmente existen numerosas secuencias de pulsos que permiten obtener espectros de alta resolución como la polarización cruzada (CP, Cross Polarization), secuencias multipulso, así como secuencias para la obtención de espectros bidimensionales (Fig. 5).

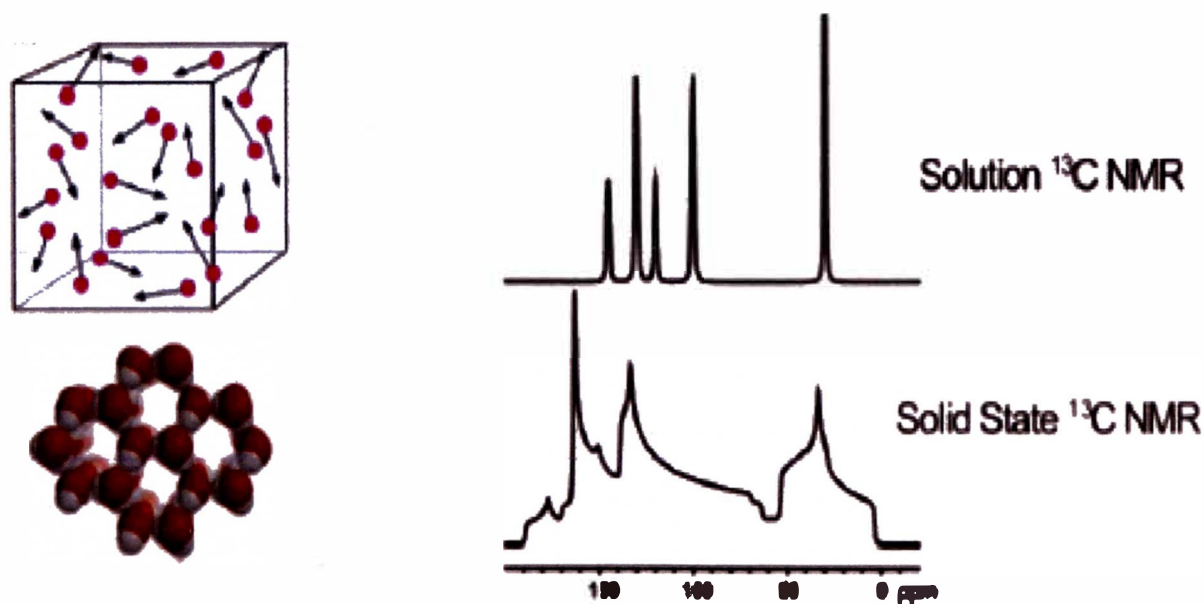


Figura 5. Diferencia de un espectro de RMN de líquidos frente a uno de sólidos.

La técnica de ^{13}C CP-MAS NMR es muy usada por su capacidad de medir la relación M/G de alginatos nativos en combinación con resolución multivariada. A diferencia de la técnica de H-NMR es estado líquido, el método de RMN en estado sólido es muy sensible ante la presencia de iones calcio. Sin embargo, debido a la baja solubilidad de los complejos de zinc [74] y la labilidad de los compuestos de Cd(II) [75], la técnica de ^{13}C CP-MAS NMR podría ser usada para explorar el ambiente químico de los alginatos xantados después de la interacción con los

metales pesados. El espectro del alginato modificado con tiosemicarbazida después de la interacción con iones plomo fue mostrado en un trabajo previo [67]. En este espectro se aprecian las 3 mayores regiones del alginato; los carbonos de la piranosa (60–90 ppm), anoméricos (90–110 ppm) y carboxílicos (172–180 ppm), los mismos que no han sufrido cambios significativos a pesar de las dos reacciones consecutivas que fueron llevadas a cabo. La posibilidad de analizar posibles cambios en las regiones ya mencionadas según la aparición/desaparición de algunos picos característicos alrededor del anillo de la piranosa principalmente, podría proporcionar información muy valiosa referente a la posibilidad de anclar el disulfuro de carbono a la estructura del alginato. También, es posible apreciar la presencia del grupo tiocarbonilo debido al disulfuro de carbono por la aparición de este grupo que se ha reportado con anterioridad alrededor de 185-178 ppm. Según Sankararamakrishnan et al. [45], la xantación de quitosano ocurre en C-6 y no C-2 y/o C-3 según los análisis que llevó a cabo mediante ^{13}C CP-MAS NMR a pesar de que esta técnica no es muy recomendable para la elucidación estructural de biopolímeros por la poca resolución que presentan los espectros.

2.3.5. Espectroscopía IR (FT-IR)

Uno de las técnicas más utilizadas para observar posibles cambios estructurales debido a la introducción o formación de nuevos grupos funcionales es la espectroscopía FT-IR. La utilización de esta técnica ya sea por el método de las pastillas de KBr, o por Reflectancia Total Atenuada (ATR), es muy ventajosa porque no es destructiva y sobre todo por ser rápida y confiable. Además, la espectroscopía FT-IR usualmente es complementada con otras técnicas como RMN en estado sólido y posterior análisis en estado líquido. Escoger el método y el orden de los análisis para un determinado tipo de muestra es muy importante y debe estar sujeto a la necesidad de conocer ya sea el entorno químico o la presencia de grupos funcionales a nivel estructural. Particularmente, los complejos metálicos de polímeros exhiben la mayor cantidad de señales características propias en la región comprendida entre los 800-400 cm^{-1} , región donde las interacciones metal-polímeros pueden observarse con mayor claridad que otras zonas. Por otro lado, cuando la región de interés se encuentra fuera de la huella digital, el método por ATR es el más adecuado por la baja relación señal/ruido y por su práctico manejo a nivel instrumental. La importancia de esta técnica también radica en que nos permite observar la participación de un grupo funcional en particular conforme varía la concentración del ion metálico en medio acuoso, tal como se observa en la **Fig. 6**. Debido al solapamiento de algunas bandas en determinadas regiones específicas, el método de la segunda derivada ha sido una opción para el análisis de alginatos nativos y modificados. En relación a los análisis por FT-IR en biopolímeros xantados, en la región comprendida entre

1250-1020 cm^{-1} es posible detectar la presencia de movimientos vibracionales atribuidos al grupo xantato [11]. Sin embargo, el excesivo número de bandas propias de los alginatos

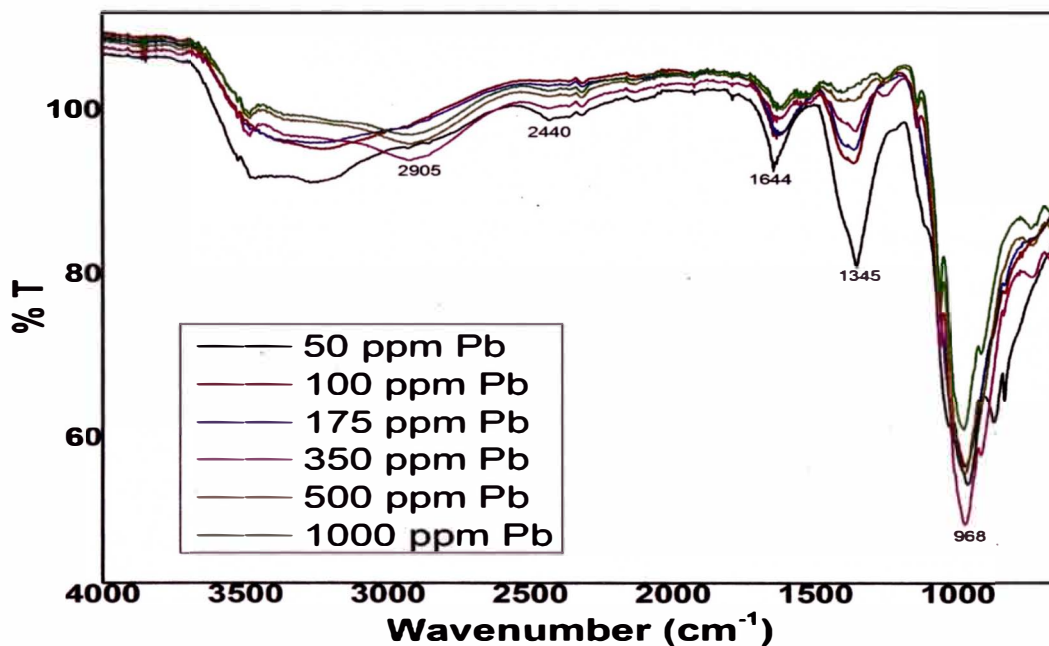


Figura 6. Espectros ATR-IR de alginato modificado con tiosemicarbazida y su interacción con iones plomo [65].

Por eso, las interacciones de los MP y los grupos tiocarbonilo podrían ser exploradas en el rango de 800-400 cm^{-1} a fin de observar cómo estas bandas se ven afectadas por la presencia de los iones metálicos en medio acuoso.

2.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM)

Los análisis de FESEM brindan información acerca de los cambios en la morfología de los materiales producto de las reacciones químicas, lo cual puede apreciarse clara y nítidamente cuando éstos han sido tratados previamente con el propósito de aumentar en gran medida su porosidad. Para el caso del alginato, usualmente una fase orgánica es dispersada en la solución acuosa para posterior entrecruzamiento de las cadenas poliméricas con un agente reticulante seguido de posterior evaporación de la fase orgánica. La reducción de la masa molecular del alginato por tratamiento de hidrólisis mejora la viscosidad de las emulsiones mientras que otro proceso alternativo y muy usado se basa en aprovechar el CO_2 generado in-situ en la solución de alginato. La reacción química para la generación de CO_2 , naturaleza del surfactante y el método de entrecruzamiento son parámetros muy importantes que influyen en la porosidad del material y que produce poros interconectados en el orden de 300 y 50 μm

[76]. Como se puede apreciar en la **Fig. 7**, después de un previo tratamiento ya sea por el método de la emulsión (A) o la generación de CO₂ (B), la porosidad del alginato fue mejorada notablemente. Los biopolímeros con este tipo de texturas son adecuados para aplicaciones en tratamientos de agua a pesar que la producción a un nivel industrial aún no se ha implementado del todo a pesar de las diversas áreas en las cuales se podrían utilizar este tipo

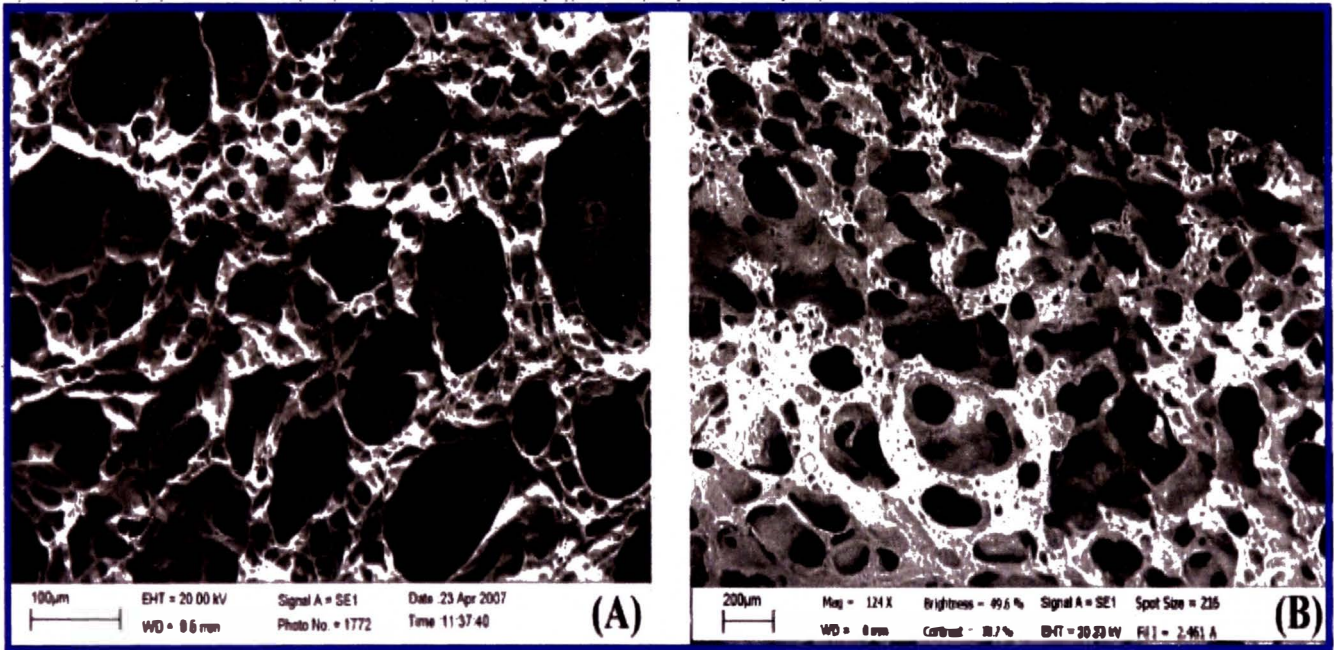


Figura 7. Micrografías SEM de películas de alginato por (A) proceso de emulsión y (B) generación in-situ usando CO₂.

2.3.7. Espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX)

La espectroscopía Rayos X dispersiva en energía (EDS o EDX), también llamada análisis de rayos X dispersivo en energía (EDXA) o microanálisis de rayos X dispersivo en energía (EDXMA) es una técnica analítica utilizada para análisis elemental o análisis químico. Se basa en la interacción entre una muestra y una fuente excitada de Rayos X. Las caracterizaciones de muestra se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única, permitiendo así una distribución única de peaks en las emisiones de su espectro electromagnético. Los análisis por la técnica de energía dispersiva o EDX usualmente se realizan para identificar la composición elemental de una muestra mediante un análisis netamente superficial. La técnica de mapeado superficial por EDX puede arrojar indicios de la composición elemental rica en átomos de carbono así como también pequeñas cantidades de sodio metálico que actúa como contraión, y otros compuestos que se encuentren en la superficie. Cabe resaltar que los átomos de hidrógeno y de helio son invisibles a esta técnica, por lo que se acostumbra a calcular la cantidad de hidrógeno por diferencia de los valores obtenidos de los otros átomos. Esta técnica permite además la

ventaja de poder localizar visualmente determinadas zonas en los biomateriales las cuales se pueden distinguir del resto por la presencia de colores específicos asociados a los átomos presentes en dicha zona. En la **Fig. 8** se observa una imagen de un alginato modificado en la cual los colores rojo-violeta reflejan la presencia de oxígeno y magnesio (en menor medida) en dicha zona. Usualmente los compuesto presentes en la superficie son disueltos en agua cuando los biomateriales son purificados por diálisis o precipitación en solventes orgánicos.

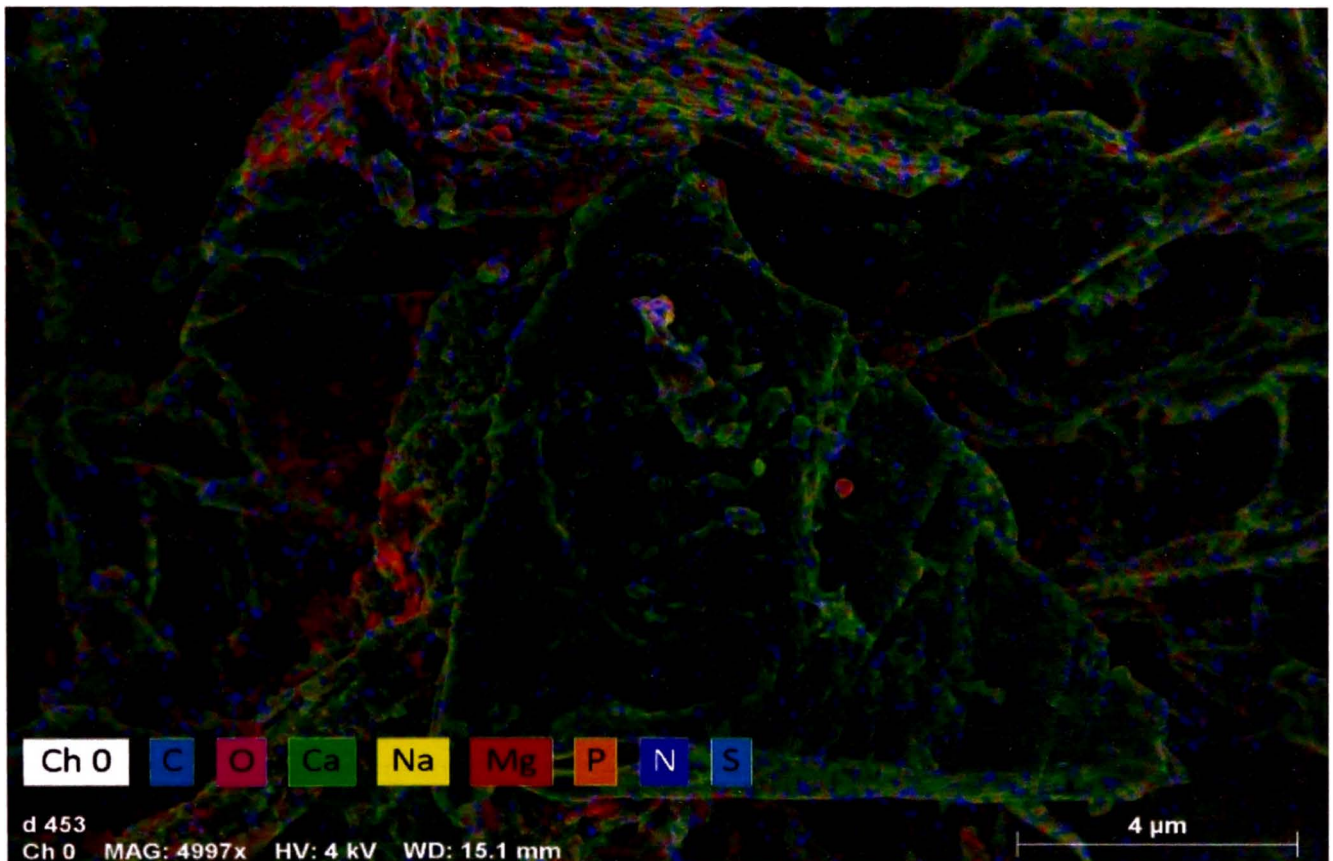


Figura 8. Análisis por EDX de alginato modificado y su identificación por zonas [53].

2.4. Ácidos y Bases Duros y Blandos.- (Ley de Pearson)

Para explicar la estabilidad de los complejos ácido-base, tales como A: B, es necesario considerar todos los factores que determinan la fuerza de los enlaces químicos. Cualquier explicación debe finalmente estar apoyada en las interacciones que se den en el propio complejo A: B. Los efectos de solvatación, aunque importantes, no serán por ellos mismos la causa de la separación de los ácidos de Lewis en dos clases, cada una con su comportamiento particular. Desde luego, una gran parte de las interacciones soluto-disolvente son en sí mismas interacciones ácido-base. La teoría iónico-covalente, la cual proviene de las ideas de Grimm y Sommerfeld, es la más antigua y aceptada que explica las diferencias entre las propiedades del NaCl y el AgI. Se asume que los ácidos duros se unen a las bases principalmente por medio de fuerzas de tipo iónico. Dicho enlace iónico se vería favorecido

por una elevada carga positiva y un pequeño radio iónico. Las bases con una carga negativa grande y un tamaño pequeño estarían unidas con más fuerza, por ejemplo el OH^- y el F^- . Los ácidos blandos se unen a las bases blandas principalmente por medio de enlaces covalentes. Para que se forme un enlace covalente, los dos átomos deben ser de tamaño y electronegatividad similar. Para muchos ácidos blandos, el enlace iónico sería débil o no existente debido a la baja carga o a la ausencia de ésta. Debe señalarse que, un centro muy duro tal como el I(VII) en el peryodato o Mn(VII) en el permanganato, tendrá seguramente mucho carácter covalente en sus enlaces, de modo que la carga real se reduce muy por debajo del +7. De cualquier manera, existirá una fuerte polaridad residual [10].

Podemos entonces definir a los ácidos y bases duras y blandas de la siguiente manera:

-Ácido duro: Son todos aquellos cationes pequeños de baja electronegatividad, alta carga y baja polarizabilidad. Ej. H^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , I^{7+}

-Ácido Blando: Son iones con baja o nula densidad de carga. Son de gran tamaño y generalmente poco electronegativos. Se polarizan con facilidad y por lo tanto tienden a formar enlaces covalentes. Ej. Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , Au^+ .

-Base Dura: Son especies de alta electronegatividad como el ión fluoruro, óxidos, hidróxidos, nitratos, fosfatos, carbonatos, etc.

Es un ligante muy pequeño y electronegativo, cuya densidad electrónica se polariza difícilmente.

-Base Blanda: Son iones grandes que se polarizan con facilidad, tienen baja densidad de carga por lo que forman enlaces covalentes. Ej. I^- , SCN^- , CO , PH_3 .

Por lo tanto, podemos decir de acuerdo al principio de Pearson que:

“Los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras, en tanto que los ácidos blandos prefieren a las bases blandas”

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

El alginato de sodio utilizado en este trabajo fue de grado comercial (Sigma-Aldrich) y no se realizó un tratamiento previo a la muestra para la modificación química por xantación. El sulfato de zinc heptahidratado [Zn(SO₄).7H₂O] también fue adquirido de Sigma-Aldrich. La sal de níquel empleada [Ni(NO₃)₂.6H₂O] era de marca Mallinckrodt Baker Inc. El disulfuro de carbono [CS₂] fue suministrado por Panreac mientras que el hidróxido de sodio [NaOH], nitrato de plomo [Pb(NO₃)₂], nitrato de cadmio tetrahidratado [Cd(NO₃)₂.4H₂O] y cloruro de cobre dihidratado [CuCl₂.2H₂O] fueron adquiridos de Merck. El alcohol isopropílico como el ácido nítrico fueron los únicos reactivos de grado técnico.

3.2. Caracterización

3.2.1. Espectroscopía IR por Transformada de Fourier (FT-IR): Los espectros FT-IR fueron obtenidos utilizando pastillas de KBr en el rango de 4000 - 400 cm⁻¹ usando un equipo Perkin Elmer FT-1001R en el laboratorio de RMN de la UFSCar-Brasil.

3.2.2. Análisis por RMN: Los análisis de RMN en estado sólido y líquido se llevaron a cabo en un equipo Bruker Avance III-400, el cual opera a 9.4 T (ν (¹H) = 400 MHz) y a una temperatura de 300 K. Las muestras para el análisis en estado sólido fueron colocadas en un rotor de 4 mm hecho de zirconio, con una tapa de Kel-F para evitar alguna fuga. El rotor se colocó a frecuencias de 5 kHz. La frecuencia de resonancia de ¹³C fue de 100.57 MHz. Todos los análisis se colectaron usando la polarización cruzada bajo el giro del ángulo mágico con supresión total de bandas (CP- MAS-TOSS). El pulso del ¹³C a 90 grados se estableció a 5 μ s, con un tiempo de retardo de reinicio de 3 s y tiempo de la polarización cruzada (CP) de 2 ms. El desacoplamiento del campo alto de energía se estableció a 83.3 kHz (P90(¹H)=3 μ s) y adamantano se usó como referencia externa para el desplazamiento del ¹³C con una referencia de 38.5 ppm para la frecuencia de resonancia de CH₂.

Para los análisis de ¹H NMR en solución, las muestras xantatadas se disolvieron en D₂O y la solución fue transferida a un tubo de 5 mm para análisis en RMN. Todos los experimentos fueron realizados bajo la supresión de la señal del agua a 4.70 ppm usando pulsos de

compósito. Estos experimentos fueron performados a 8 lecturas espaciados por 1 s de retardo de reinicio, tiempo en el cual la supresión del agua fue llevada a cabo. El tiempo de adquisición fue de 5.45 s como consecuencia de los 64 k puntos de datos recolectados en la ventana espectral de 15 ppm. Los análisis de ¹³C RMN en solución fueron llevados a cabo en un Bruker Avance III 400 usando una sonda de 5 mm y un desacoplamiento de ¹³C con 20 k scans espaciados por 100 ms de retardo de reinicio. El tiempo establecido fue de 700 ms, en una ventana espectral de 230 ppm. Todos los ensayos por estas técnicas fueron realizados en el Laboratorio de RMN de la UFSCar-Brasil.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) — Energía de rayos X dispersiva (EDX):

LA morfología y la textura del alginato de sodio se realizó en un equipo FESEM, HITACHI-SU 8230, mientras que un equipo XFlash FlatQUAD fue utilizado para los análisis de EDX. Para estos ensayos no se llevó a cabo un tratamiento previo a las muestras.

3.3. Xantación de alginato

El proceso de xantación de alginato fue realizado usando una solución de alginato al 2.5 % (w/v) tratada con CS₂ en el rango de 2–10 % (v/v), con tiempos de reacción de 1.5, 4, 8, 12 y 14.7 h; así como también se varió el tipo de contraión de la base (Na⁺/K⁺).

Xan-Alg _n	Tipo de base	CS ₂ (%v/v)	Tiempo (h)	Metal pesado/ porcentaje de remoción
Xan-Alg ₁	NaOH	2	4	Zn(II) / 24.3%
Xan-Alg ₂	KOH	2	4	-
Xan-Alg ₃	NaOH	10	4	-
Xan-Alg ₄	KOH	10	4	Pb(II) / 61.5%
Xan-Alg ₅	NaOH	2	12	Ni(II) / 18.0%
Xan-Alg ₆	KOH	2	12	INESTABLE
Xan-Alg ₇	NaOH	10	12	-
Xan-Alg ₈	KOH	10	12	INESTABLE
Xan-Alg ₉	0.16 NaOH:1.84KOH	6	8	-
Xan-Alg ₁₀	1.84NaOH:0.16KOH	6	8	-
Xan-Alg ₁₁	NaOH:KOH	0.73	8	Cd(II) / 38.5%
Xan-Alg ₁₂	NaOH:KOH	12.72	8	-
Xan-Alg ₁₃	NaOH:KOH	6	1.27	Cu(II) / 42.2%
Xan-Alg ₁₄	NaOH:KOH	6	14.72	INESTABLE
Xan-Alg ₁₅	NaOH:KOH	6	8	INESTABLE

Tabla 1. Parámetros utilizados en la xantación de alginato según un diseño simétrico

A fin de contar con un modelo adecuado que involucre el análisis de las variables anteriormente mencionadas, un diseño simétrico con un total de 15 experimentos, incluyendo los valores de la diagonal o los términos “α”, llamados también “valores ortogonales” [77]. Por

otro lado, debido a la imposibilidad de asignar valores α a los contraiones (por ser éstos sodio y potasio en lugar de valores numéricos), la proporción de NaOH/KOH empleado para xantatar fueron 0.16:1.84 y 1.84:0.16 tal y como se puede apreciar en la **Tabla 1** los experimentos 9 y 10 respectivamente.

El proceso de xantación de esta tesis fue inspirado en el protocolo de G. Zhu et al. [50] con algunas modificaciones. En esta tesis la xantación de alginato se trabajó mezclando las mismas cantidades de alginato y base en relación 1:1, para luego adicionar el agente quelante, disulfuro de carbono. Luego, la reacción fue agitada por tiempos variados según el modelo simétrico. Diferentes colores, dependiendo la base usada y el tiempo de reacción son posibles de apreciar tal cual se muestra en la **Fig. 9a**. Los sólidos de color amarillos y naranjas (**Fig. 9b**) fueron obtenidos por precipitación en alcohol isopropílico (1:1 v/v) para su posterior liofilizado y molienda.

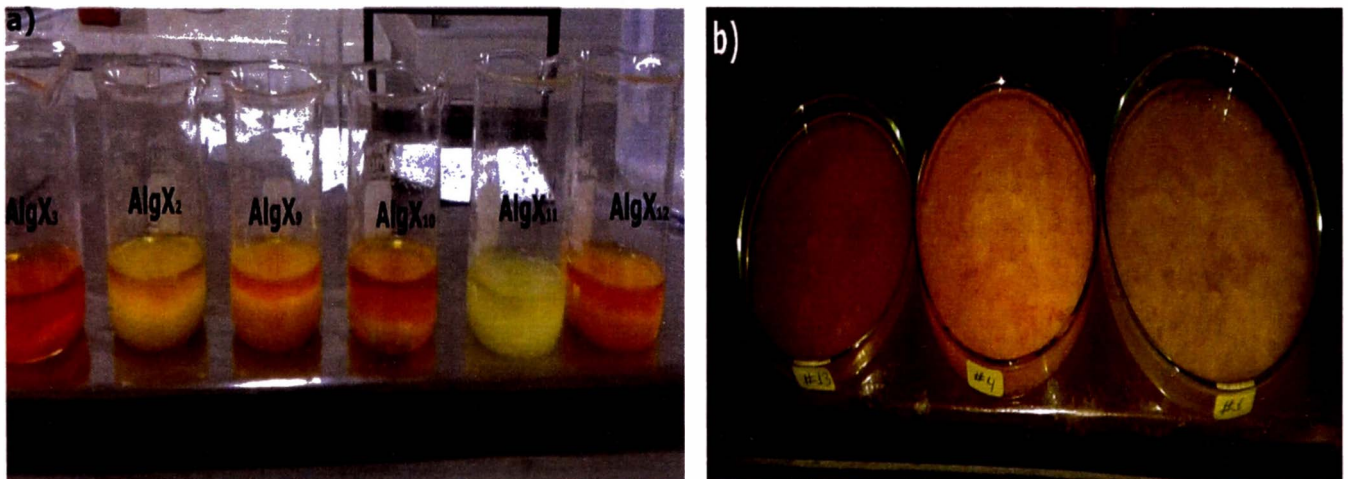


Figura 9. (a) Fotografía de la xantación de los alginatos: Xan-Alg₃, Xan-Alg₂, Xan-Alg₆, Xan-Alg₁₁ y Xan-Alg₁₂, antes de la precipitación en alcohol. (b) Los alginatos xantados (Xan-Alg₁₃, Xan-Alg₄ y Xan-Alg₁) después de la precipitación, previo al lavado con agua.

3.4. Ensayos de sorción con metales pesados

3.4.1. Espectrometría de absorción atómica: La cuantificación de los metales pesados en medio acuoso se realizó en el Laboratorio de Análisis Instrumental y Medio Ambiente de la FC, UNI-Perú mediante espectrometría de absorción atómica, en un equipo Perkin Elmer Analyst 200. Los análisis fueron realizados luego de 12 horas de tiempo de sedimentación una vez concluido el tiempo de agitación de 12 h a fin de que las reacciones alcancen el equilibrio químico. Como el propósito de este trabajo es abrir nuevos conocimientos en lo concerniente a la xantación de alginato y su interacción con MP en solución acuosa, se llevó a cabo una serie de experimentos en “sistema batch” o por lotes, conteniendo soluciones de

5 metales pesados (Pb, Cd, Ni, Cu y Zn). Se exploró un amplio rango de pH utilizando HNO₃ (1% v/v) o NaOH (0.05 mol L⁻¹) para acidificar/basificar el medio acuoso. Cabe indicar que se optó por el uso de ácido nítrico debido a que la matriz de los patrones usados en absorción atómica para la cuantificación de los iones metálicos fueron preparados a base de este ácido mineral. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) en tubos plásticos de 50 mL que contenían 50 mL de una solución 100 mg L⁻¹ de MP. Para investigar el efecto de la dosis en la remoción de MP, las cantidades de alginato xantado fueron adicionadas en soluciones con un rango de concentración alrededor de los 100 mg L⁻¹. El tiempo de agitación en todos los casos fue de 12 h y el porcentaje de remoción se calculó según la Ec. (1) después de 6 h de tiempo de sedimentación:

$$\text{Porcentaje de remoción (\%)} = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Donde C_o y C_f son las concentraciones inicial y final (mg L⁻¹) de cada MP en soluciones individuales (sin otros metales) durante los análisis batch. Todos los experimentos en sistema batch fueron llevados a cabo a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) a una velocidad de agitación de 100 rpm, tiempo de agitación de 12 h y usando 10 mg de alginato xantado. Todas las soluciones fueron preparadas pesando adecuadamente la sal que contiene al ion metálico para su posterior disolución en agua desionizada. Los ensayos de sorción se llevaron a cabo en tubos de plástico de 50 mL (**Fig. 10**).



Figura 10. Ensayos de sorción de iones cobre a pH 6 usando Xan-Alg₂, Xan-Alg₃, Xan-Alg₄ y Xan-Alg₅.

La solubilidad del alginato en medio acuoso depende en gran medida del pH y el contraíón del grupo carboxilato [78]. Este parámetro está directamente relacionado con la capacidad de hidratación del alginato, la misma que puede verse afectada considerablemente en caso el disulfuro de carbono se comporte como agente entre-cruzantes (mediante fuerzas intra/inter moleculares), haciendo de esta manera que la hidratación sea poco viable. Las observaciones realizadas en esta tesis destacan que los iones potasio promueven la baja estabilidad de algunos productos obtenidos como Xan-Alg₆, Xan-Alg₈, Xan-Alg₁₄ y Xan-Alg₁₅. En todos estos casos, la alta exposición al disulfuro de carbono (excepto AlgX₆) así como a iones potasio fueron las principales razones que facilitaron la descomposición de estos biopolímeros. Estos alginatos presentaron cambios de color e incluso en la naturaleza higroscópica de los mismos, razón por la cual estos materiales no fueron tomados en cuenta para su uso en los análisis de sorción de MP. Para un óptimo almacenamiento de los biopolímeros xantados, éstos deben ser colocados en recipientes que impidan el paso de la luz y evitar su exposición a temperaturas superiores a los 25 °C en ambientes con alta presencia de humedad ya que las propiedades de sorción pueden verse afectadas negativamente [41].

Aparentemente, la xantación de alginato usando hidroxido de sodio favorece la formación de materiales que conservan sus propiedades físicas durante el tiempo, presentando una alta reactividad hacia los MP a pesar de haber sido testeados 1 año después de su preparación. En ese sentido podemos destacar que el Xan-Alg₇ presentó pocos cambios físicos a pesar de haber sido xantado utilizando cantidades considerables de disulfuro de carbono (10% v/v) ante la presencia de iones sodio con resultados favorables para la remoción de MP. Por otro lado, de acuerdo a los resultados discutidos en la parte superior, la estabilidad de los biopolímeros xantados está asociado claramente al tipo de metal alcalino, además de la cantidad de disulfuro de carbono empleado durante la xantación. Similares resultados han sido reportados en la literuatura utilizando almidon como matriz para xantación [41].

4.2. Análisis en 1D de RMN en estado líquido

4.2.1. Análisis del alginato de partida por ¹H RMN

El alginato de sodio usado como material de partida fue caracterizado por ¹H NMR con el fin de obtener la relación M/G. Para dicho propóstio, se comparó las intensidades de los picos a 4.66 ppm y 5.07 ppm que corresponden a los carbono beta (M-1M) y alfa (G-1), respectivamente. La señal característica del agua no se aprecia en el espectro porque éste fue programado para realizar el análisis a 82 °C. Es necesario incrementar la temperatura en el caso del alginato y otros biopolímeros para favorecer la disminución de la viscosidad y el

peso molecular previo tratamiento de hidrólisis. Según los resultados obtenidos, el porcentaje de ácidos manurónicos en el alginato de sodio es de 60.3% con una relación M/G de 1.51. La ventana espectral para el análisis de alginatos nativos es suficiente en un rango de 5.30-4.40 ppm como se muestra en la **Fig. 11**.

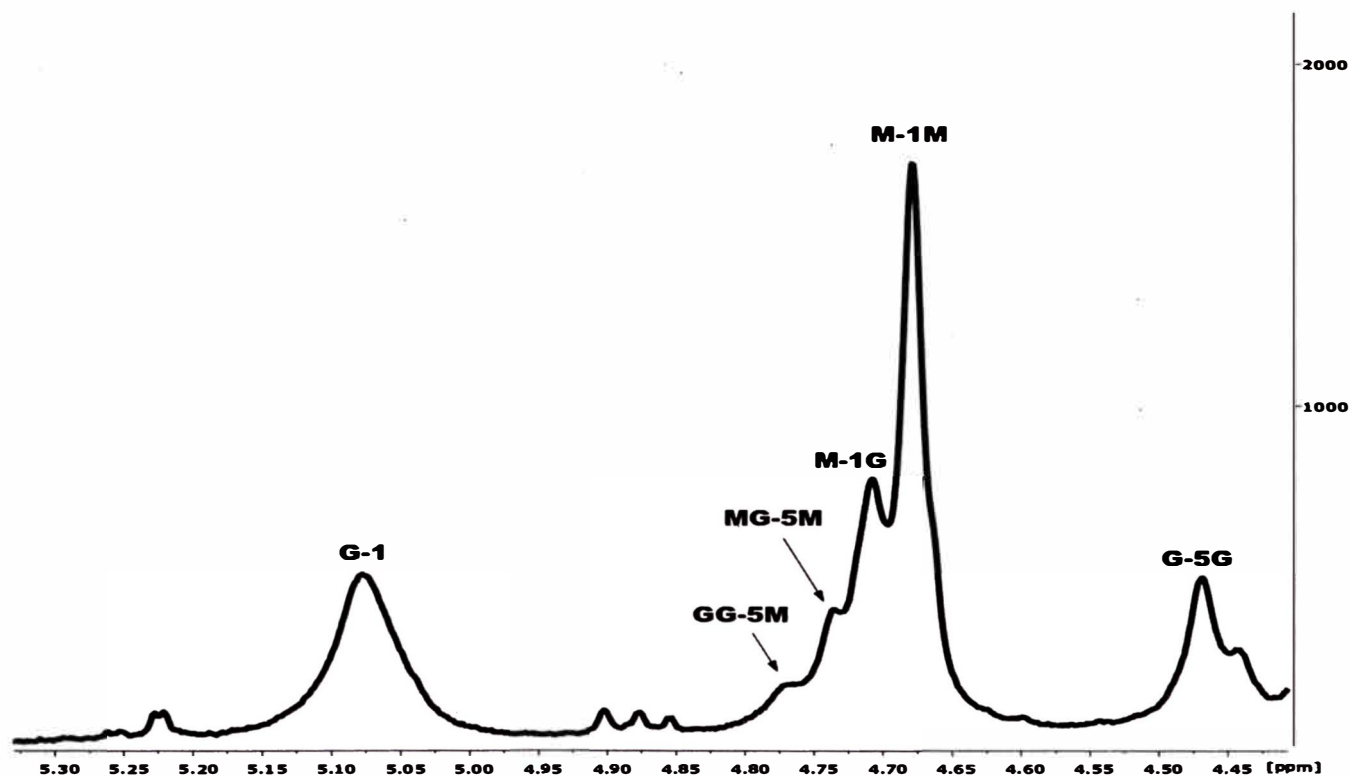


Figura 11. Espectro ^1H RMN de alginato de sodio en el rango de 5.30-4.40 ppm para estimación de la relación M/G en D_2O (80°C, 800 MHz).

4.2.2. Análisis de alginatos xantados por ^1H NMR

La espectroscopía de ^1H NMR es una técnica que puede ser empleada para determinar los mecanismos así como para elucidar los posibles cambios estructurales que ocurren en los biopolímeros producto de las modificaciones químicas [79,80], así como también la secuencia de diadas y triadas en los oligosacáridos [81]. La xantación de alginato es aún un campo inexplorado y todavía hay varias inquietudes en relación a la modificación química con disulfuro de carbono. No se sabe exactamente donde se lleva a cabo el anclaje del agente quelante, ni tampoco se conoce a través de qué mecanismo se lleva a cabo este proceso. Por esa razón, esta tesis busca ofrecer algunos indicios respecto a la xantación de alginato y los cambios que ocurren en la matriz polimérica producto de las condiciones extremas que implican llevar a cabo una modificación química de esta naturaleza. Ante todo, es necesario recalcar que no fue necesario realizar un tratamiento previo que favorezca la despolimerización de las cadenas xantadas. En la **Fig. 12** es posible apreciar una propuesta

estructural del alginato xantado la cual se fundamenta en los resultados obtenidos por RMN en estado líquido y que posteriormente serán confirmados por RMN en estado sólido.

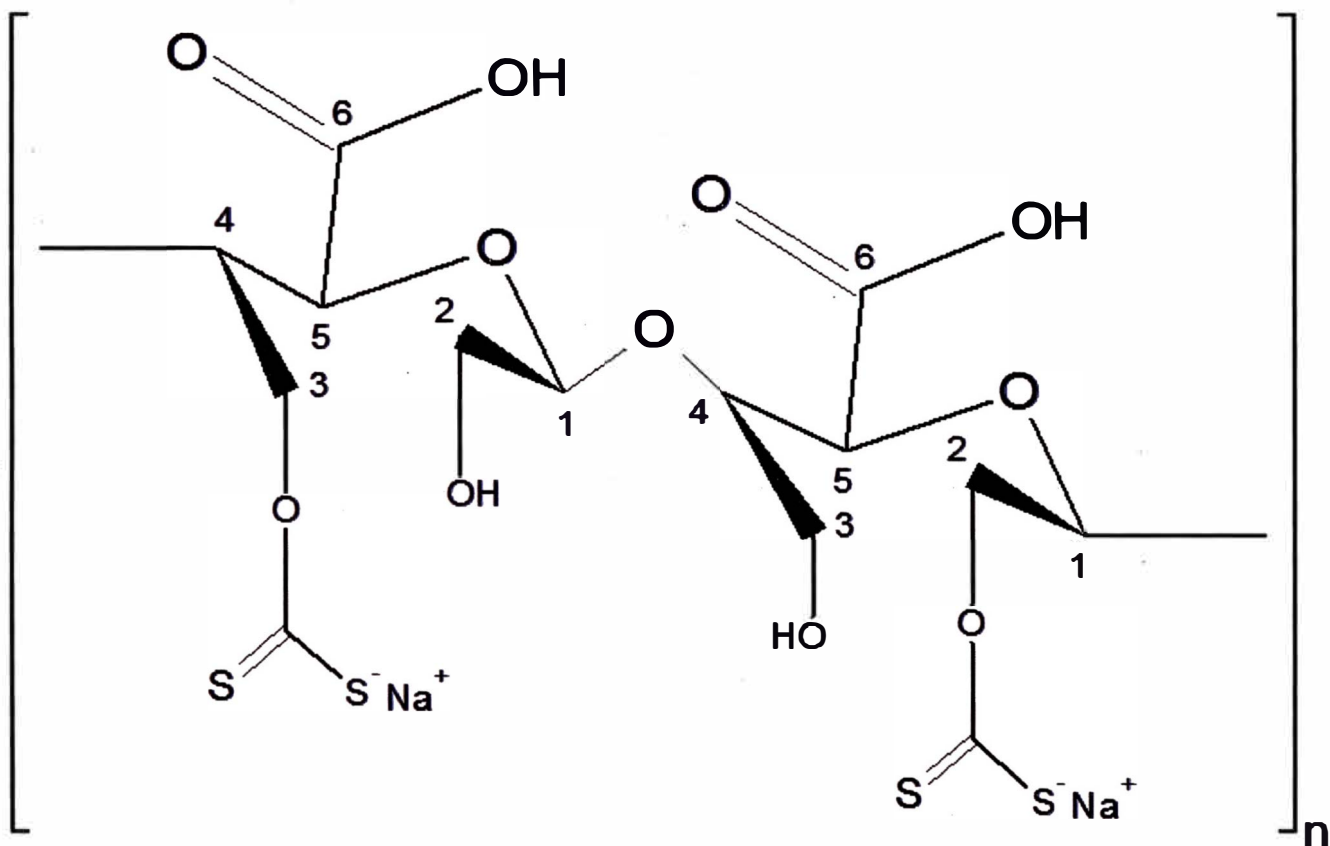


Figura 12. Posibles estructuras de alginatos xantados con su respectiva numeración.

Las estructuras propuestas en la **Fig. 12** permiten explicar las señales que se aprecian en la **Fig. 13** correspondientes a los C2, C3, C4 y C5, cuyos picos son apreciables en la región del anillo de la piranosa comprendida entre 3.45 *ppm* y 4.55 *ppm*. La zona alrededor de los 5.0 *ppm* es característica del carbono anomérico o C1, la misma que no puede ser usada para cuantificar la relación M/G a causa de la supresión de la señal del agua a 4.82 *ppm*. Este mismo patrón se observa en el set completo de los 11 alginatos xantados preparados durante esta tesis, los cuales a diferencia del alginato de sodio, fueron disueltos a condiciones normales sin necesidad de elevar la temperatura ni de promover la disolución mediante sonicación u algún otro método físico/químico como es usual [81]. Este hecho se puede explicar por el reducido tamaño de las cadenas poliméricas en comparación con el alginato nativo. Durante el proceso de xantación la degradación del alginato es inevitable y se produce en gran medida por efecto de la base, lo que favorece la formación de sub-productos de bajo peso molecular en forma de monosacáridos, disacáridos y/o elastómeros. Podríamos resaltar que en principio la estructura básica de alginato se mantiene por lo que se atribuye la

presencia de oligómeros de alginato (oligoalginatos) como los principales productos de la degradación alcalina [82].

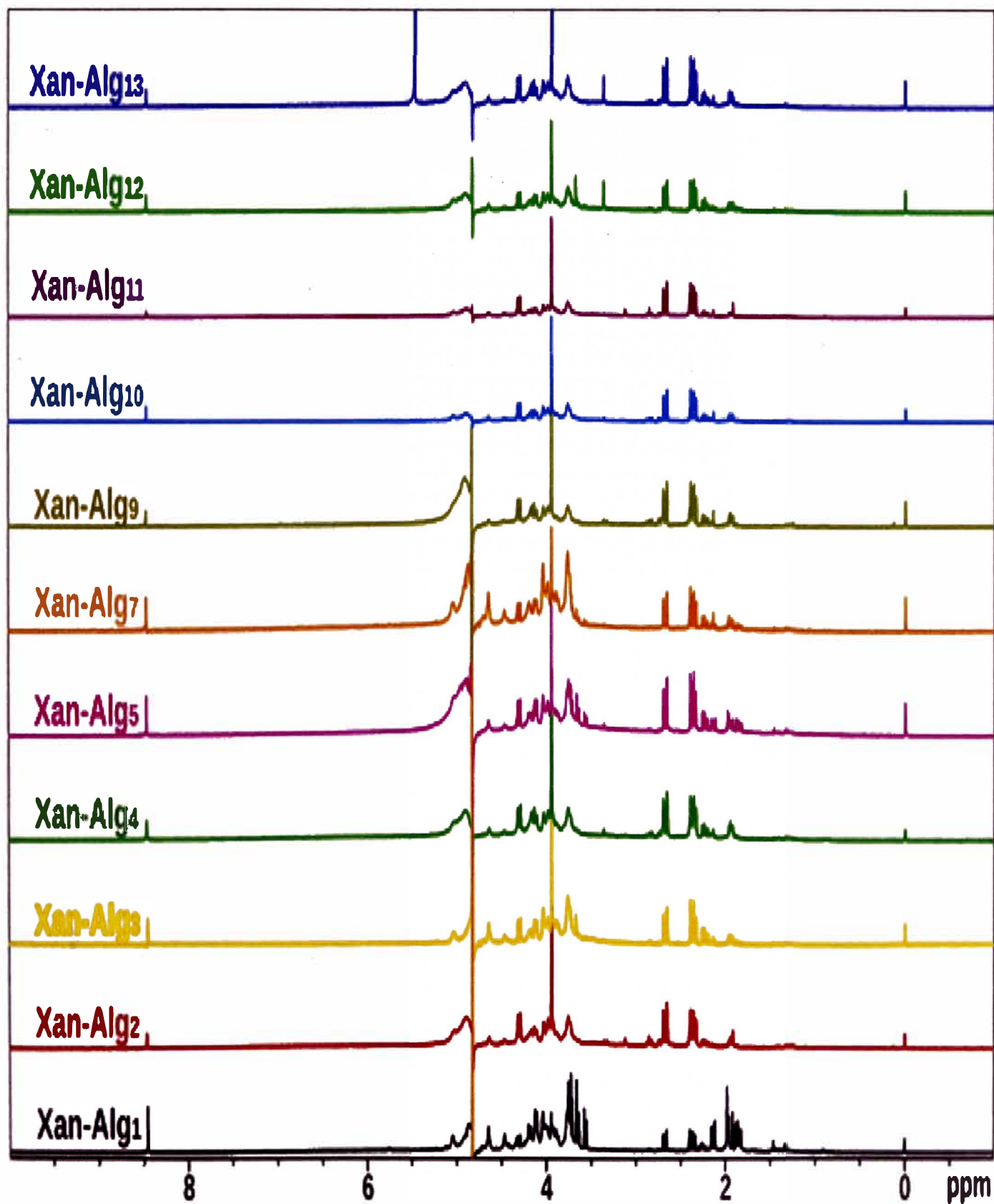


Figura 13. Espectros ^1H NMR del set completo de alginatos xantatados (20°C , 600 MHz).

La presencia de señales en la región de 2.90-1.80 ppm no es típico en los alginatos producto de la inexistencia de grupos alquilo libres en su estructura o similares. Estos picos inusuales son atribuidos a señales de grupos alquilo producto de la excesiva hidrólisis del alginato durante la xantación. La degradación de alginato usualmente genera una mezcla compleja de patrones en la región de los carbonos del anillo de la piranosa producto de los bloques oligourónicos [83]. En la región anomérica, alrededor de 5.07 ppm y 4.63 ppm no están muy bien definidos los picos correspondientes a G-1 y GG-5 respectivamente. Estos picos se pueden apreciar muy bien en los espectros de Xan-Alg₁, Xan-Alg₃ y Xan-Alg₇, en los cuales se empleó KOH como base. En estos casos, los bloques G son aún parte de la estructura del alginato y sus señales son claramente apreciadas a pesar del grado de despolimerización. De acuerdo a estos resultados es posible que la degradación pueda haber ocurrido predominantemente en los bloques MM (y probablemente en los bloques MG) en lugar de los bloques GG. Similares procesos sólo han sido observados en procesos degradativos enzimáticos con la liasa FIAlyB [84]. Esta teoría se refuerza teniendo en cuenta que el material de partida es rico en bloques M con una relación M/G de 1.51, calculada previamente según la literatura [85]. En términos generales, la degradación alcalina produce la hidrólisis de los enlaces glicosídicos entre dos ácidos urónicos probablemente via β -eliminación para dar oligoalginatos y el ácido urónico 4-deoxy-L-erythro-5-hexoseulose (DEH, en sus siglas en inglés) [86]. Asimismo, cuando los alginatos están sujetos a condiciones de reacción muy extremas, la cinética de la abstracción del protón es tan rápida que se previene un mecanismo degradativo muy similar al propuesto en la Fig 14.

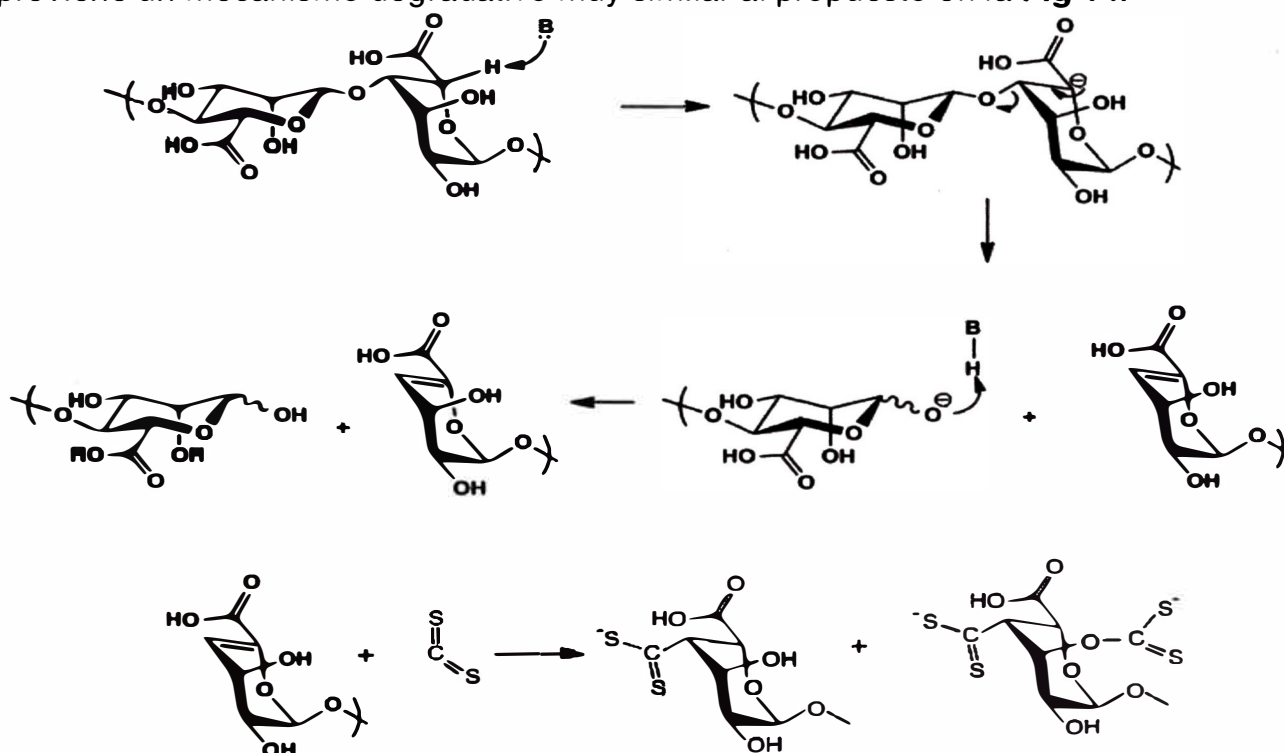


Figura 14. Mecanismo propuesto para la xantación de alginato.

Sin embargo, el espectro de Xan-Alg₁₃ es el único en el que es posible apreciar una señal a 5.45 ppm. Cabe mencionar que los terminales reductores de β-glucanos altamente hidrolizados han sido reportados alrededor de ≈ 5.24 ppm [87]. Es muy interesante apreciar este particular comportamiento del Xan-Alg₁₃ en comparación con los otros alginatos xantados. Una razón que explica esta peculiar conducta se basa en el hecho de que el Xan-Alg₁₃ no se vio afectado en gran medida por el mecanismo de pelado o “peeling” en relación a los otros polisacáridos [88]. Es muy probable que producto de la xantación, pequeñas cadenas de alginato puedan ser desprendidas de los terminales reductores del polímero generando la pérdida de masa en cierta medida. En consecuencia, una cantidad considerable de sub-productos en forma de pequeñas moléculas como disacáridos y monosacáridos podrían producirse por la degradación del alginato xantado. Por esa razón, no hay una evidencia definitiva que confirme la degradación via β-eliminación, aunque ésta puede llevarse a cabo en los primeros minutos del proceso, tal cual lo evidencia el Xan-Alg₁₃ con tan sólo 75 min de xantación. Estos pequeños compuestos producidos producto de la xantación, podrían adherirse a la superficie del alginato lo que, explicaría las señales atípicas que aparecen a campo alto.

4.2.3. Análisis por ¹³C NMR en estado líquido de alginatos xantados

El análisis por espectroscopía de ¹³C NMR se puede observar en la **Fig. 15**, siendo las señales en el rango de 43-38 ppm no usuales, las mismas que podrían ser atribuidas a grupos alquilo procedentes de moléculas adheridas a la superficie del alginato. Este resultado está en concordancia con los picos obtenidos por ¹H NMR; además, picos similares fueron reportados por D. Leal et al. cuando *N*-isopropil acrilamida fue enlazada al alginato via reacciones de elongación de cadenas o “grafting” [89]. Otra posibilidad es el hecho de atribuir la presencia de CH₂-S- y CH-S- debido a que las señales asociadas a los carbonos de estos grupos aparecen entre 30-25 ppm. Las señales pertenecientes a los carbonos del anillo de la piranosa (C2, C3 y C5) se ubican entre 81-63 ppm mientras que los carbonos anoméricos (C1 y C4) y el carbono del ácido carboxílico (C6) se encuentran alrededor de los 101-99 ppm y 180-172 ppm, respectivamente. En todos los casos se observan patrones de señales muy complejos haciendo imposible una asignación inequívoca por la gama de sub productos que forman agregados durante la xantación. Por ejemplo, la presencia de unos picos muy pequeños en la región de 182-175 ppm (posiblemente por la presencia de carbonos carboxílicos/cetónicos) pudieron haber sido generados por la degradación alcalina oxidativa [62].

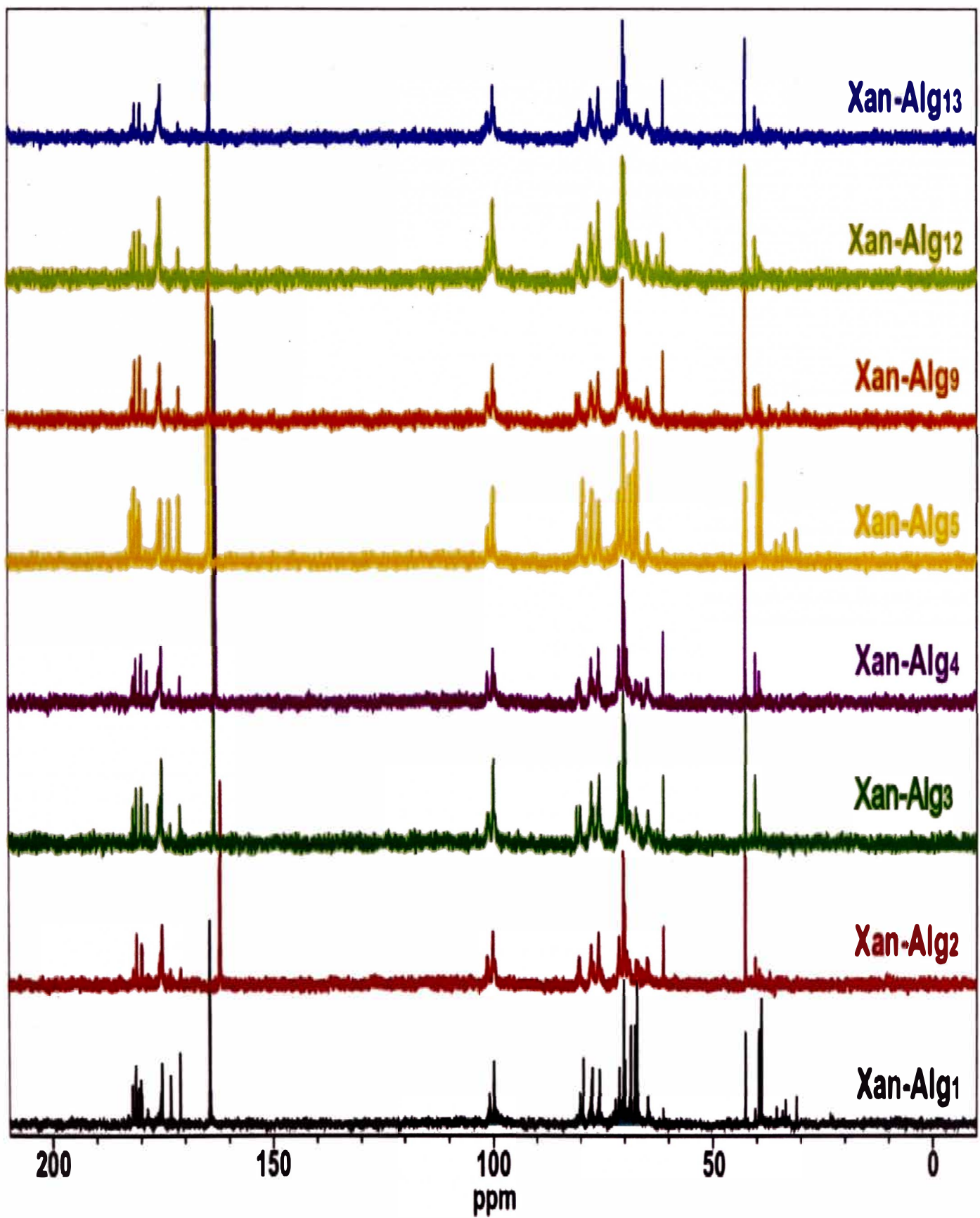


Figura 15. Espectros de los alginatos xantados por ^{13}C NMR en solución (20°C, 600 MHz).

Este mecanismo no es específico y promueve la formación de grupos carbonílicos en celulosas oxidadas mediante el rompimiento de las cadenas. Es muy probable que un mecanismo similar suceda con el alginato ya que el pico característico del disulfuro de carbono remanente en la superficie del polímero se aprecia a 165-162 *ppm*. La señal de los grupo tiocarbonilo o tiona (C=S) se reportan usualmente en campos bajos, alrededor de 182-175 *ppm*, por lo que es muy aventurado el asignar de manera feaciente que la modificación química se evidencia en estas frecuencias de resonancia. Sin embargo, se debe resaltar el estudio realizado por Yesim Kara [90], quien usando RMN en estado líquido, propuso que los grupos tiocarbonilo pueden detectarse \approx 186 *ppm*. Asimismo, M. Wazeer et al. reportó la presencia del grupo tiona alrededor de 183-172 *ppm* usando ^{13}C RMN en estado sólido mientras estudiaba complejos inorgánicos de mercurio [91]. Por otro lado, la región del grupo anomérico muestra 4 picos característicos correspondientes a G-1 y M-1. En este caso, solamente el pico en 100.8 *ppm* puede ser apreciado claramente, mientras que otros solapados alrededor de 101.0 *ppm* son prácticamente imperceptible. Finalmente, es muy importante resaltar la presencia de un pico muy definido en 61.2 *ppm*, el cual no es típico de los carbonos de los anillos de la piranosa de los alginatos, podría ser atribuido al cambio en el ambiente químico de uno de estos carbonos.

4.3 Análisis en 2D por RMN en estado líquido

4.3.1 Análisis de alginato xantado por DOSY

A fin de conocer con certeza si la xantación de alginato produce sub-productos debido a las condiciones de reacción, un espectro DOSY fue adquirido como se observa en la **Fig. 16**. En relación a este tópico, Oliver et al., mostraron mediante esta técnica que la catequina fue efectivamente enlazada al alginato mediante un proceso de amino-reducción [92]. En el caso de esta investigación, compuestos derivados del DEH son capaces de difundir más rápido que el alginato por ser cadenas más cortas. Por esa razón, es posible concluir que la hidrólisis ocurrida durante la xantación de alginato produce una serie de sub-productos de bajo peso molecular que podrían ser derivados de DEH. Teniendo en cuenta que estos derivados se encuentran formando agregados con los oligómeros de alginato, éstos deberían ser disueltos en medio acuoso luego de la interacción con los metales pesados. En base a ello, habría que esperar que en el análisis por RMN en estado sólido de los complejos de alginato xantado con los MP, las señales asociadas a los grupos metilo y/o cadenas alquílicas azufradas desaparezcán por ser este tipo de compuestos solubles en medio acuoso. Finalmente, esta técnica es muy útil y puede ser usada para determinar si se realizó exitosamente la modificación química mediante diversos métodos, confirmando así la naturaleza de Xan-Alg₄ y probablemente de todos los alginatos xantados por presentar estructuras similares.

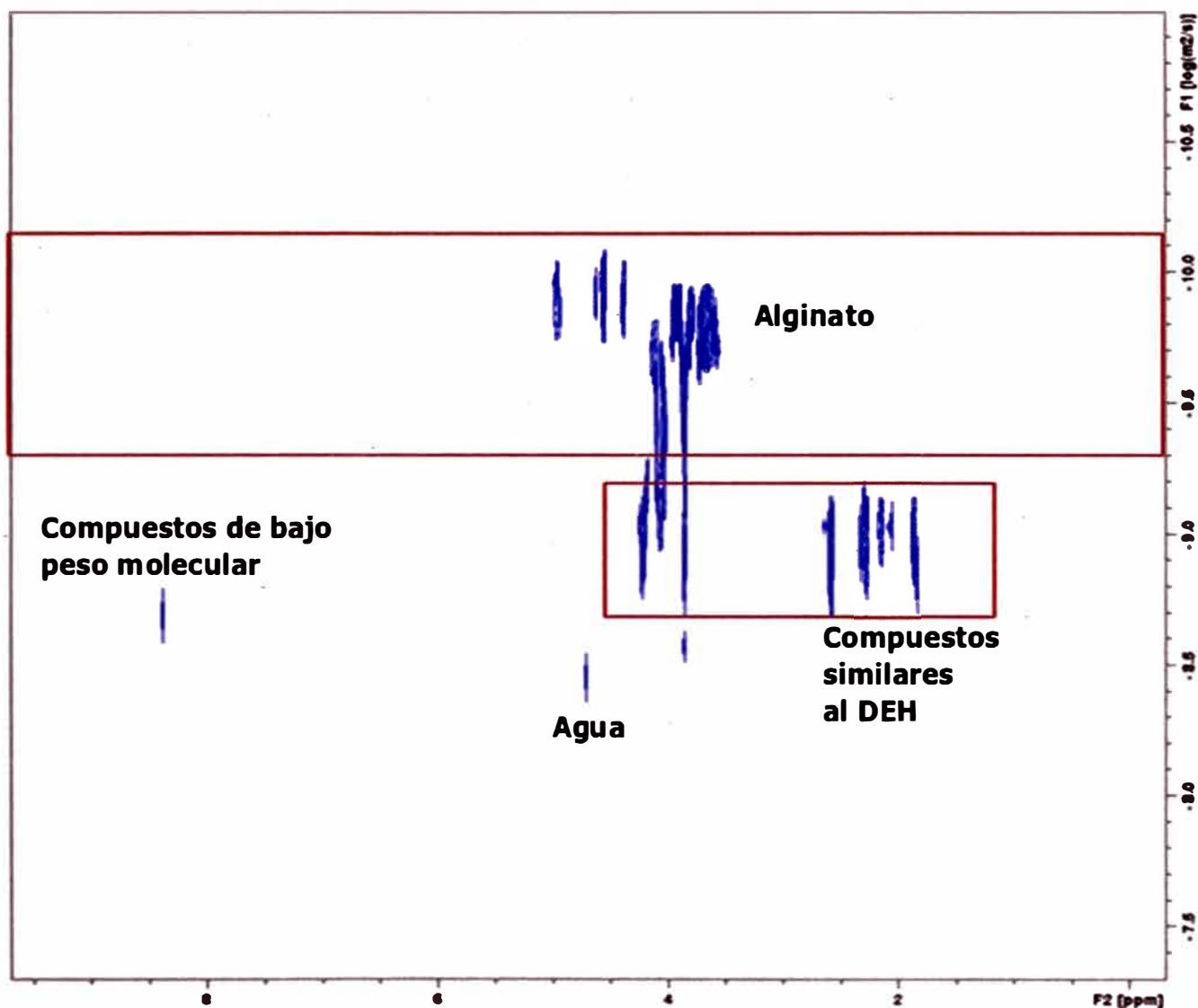


Figura 16. Espectro DOSY de Xan-Alg₄ disuelto en D₂O, realizado a 800 MHz y 25 °C.

4.4. Alginatos xantados y su interacción con Cd²⁺, Zn²⁺ y Cu²⁺ en medio acuoso

4.4.1. Efecto de parámetros durante la xantación

La solubilidad del alginato en agua depende del nivel de pH y los contraiones de los grupos carboxílicos. Esta propiedad puede ser afectada en caso los agentes quelantes se comporten como agentes reticulantes en cierta medida (mediante fuerzas inter/intra moleculares) convirtiendo la hidratación poco efectiva. La preparación de una serie de xantatos de calcio/magnesio soportados en almidón [11] y su afinidad hacia MP fue un antecedente que motivó el estudio del efecto de los iones sodio/potasio del hidróxido en la xantación de alginato. Los alginatos xantados que fueron preparados con KOH presentaron la característica de ser higroscópicos, tal cual sucedió con los siguientes alginatos: Xan-Alg₆, Xan-Alg₈, Xan-

Alg₁₄ y Xan-Alg₁₅. En todos estos casos, la alta exposición del disulfuro de carbono (excepto el Xan-Alg₆) así como la presencia de iones potasio, fueron factores determinantes para estimular la hidratación excesiva de éstos con la humedad del ambiente, haciendo inviable su aplicación por no existir ni repetibilidad ni reproducibilidad en los ensayos de remoción de metales. La estabilidad durante el almacenamiento es muy importante para preservar las propiedades de sorción de los polisacáridos ya que esto podría influir negativamente en su afinidad hacia los MP durante los procesos de sorción tal cual se reportó en la literatura [11]. Aparentemente, el uso de hidróxido de sodio durante la xantación favorece en mayor medida la obtención de biopolímeros más estables a condiciones ambiente; es decir, alginatos que no se descomponen ni por efecto de la temperatura ni por acción de la humedad del ambiente. A pesar de que la estabilidad de los alginatos xantados está asociada a la presencia de iones metálicos alcalinos como sucede con el almidón [11], el Xan-Alg₇ no presentó alteraciones en su apariencia física a pesar de haber sido xantado con altas concentraciones de disulfuro de carbono (10% v/v) en presencia de iones sodio. Adicionalmente, el tiempo de reacción fue estudiado debido a que se ha propuesto que 16 h es un tiempo conveniente para la xantación a pesar de que a 4 h se evidenció que la afinidad hacia MP era prácticamente la misma [11]. Sorpresivamente los resultados mostraron que la afinidad de Xan-Alg₁ y Xan-Alg₁₃ hacia los iones zinc y cobre alcanzó porcentajes de remoción de 24.3% y 42.2% a pesar de haber sido xantados por 4 h y 75 min, respectivamente. La naturaleza higroscópica y el aspecto físico de los alginatos posterior a la xantación mostraron la apariencia típica de compuestos que continene átomos de azufre en forma de grupos tiocarbonilos y/o tiocarbamatos que usualmente exhiben un color amarillo claro y/o amarillo-naranja, colores típicos en este tipo de compuestos [93].

4.4.2. Estudio del pH en la remoción de MP con alginatos xantados

El pH es uno de los factores más importantes que se deben considerar durante el proceso de sorción de MP. Seleccionando un pH óptimo para la remoción de los iones metálicos, es posible minimizar los procesos de hidrólisis del metal en investigación. La capacidad de formar diferentes tipos de materiales depende de las interacciones que pueden existir entre los MP y los diferentes polisacáridos y/o derivados. Cabe resaltar que el alginato presenta una propiedad muy importante relacionada a la capacidad de formar geles, capacidad que se ve influenciada en gran medida por la distribución polimérica en bloque. Experimentalmente se observó que la formación de geles a partir de iones níquel ocurría preferentemente con Xan-Alg₅ a pH 6 con porcentajes de remoción no superiores al 20%, mientras que los valores menos favorables se observaron a pH 4. Basado en estos resultados, la viabilidad de proponer

un mecanismo sol-gel para la recuperación de iones níquel usando Xan-Alg₅ es muy factible y podría ser objeto de estudio en posteriores trabajos (ver anexos). Por otro lado, un material similar a una “gaza” se formó debido a la interacción de Xan-Alg₂ con los iones cadmio a pH 7. Por las razones anteriormente mencionadas, es imperativo evaluar el efecto del pH durante la interacción de los alginatos xantados con los MP por lo que se eligió dos niveles de pH que no sean extremos y que favorezcan tanto las condiciones iónicas del metal; es decir, condiciones relativamente ácidas (pH 4) así como condiciones de pH = 6 [30,31,94]. Para el caso del plomo se estableció un pH 3 como el óptimo para la evaluación de los alginatos xantados, dado que resultados de trabajos previos demostraron que la sorción de Pb(II) se ve favorecida en condiciones ácidas [53]. Por el contrario, en el caso del cadmio, los análisis se llevaron a cabo a pH casi neutro como usualmente reporta la bibliografía para así evitar la precipitación del metal en forma de hidróxidos [67,95]. Como se aprecia en la **Fig. 17**, el Xan-Alg₅ mostró la mayor afinidad hacia los iones níquel a pH 6, seguido del Xan-Alg₁ que presentó mayor afinidad a pH 4. En la **Fig. 18** se distingue que a pH 4 las interacciones con los iones metálicos de Zn(II) son prácticamente constantes y se evidencia en el porcentaje de remoción de 16–19.5%, mientras que a pH 6 un ligero incremento se observa cuando se empleó Xan-Alg₁₀ seguido de los Xan-Alg₁₂ y Xan-Alg₁. En base al análisis previo se podría considerar que el Xan-Alg₅ así como el Xan-Alg₁ son materiales adecuados para una posible aplicación en la remoción de iones níquel y zinc. La elección del Xan-Alg₁ se fundamenta en evitar el uso de abundantes cantidades de disulfuro de carbono (como sí lo requiere Xan-Alg₁₀ o Xan-Alg₁₂) ya que éste no es considerado un solvente verde según las nuevas tendencias en modificación química de biopolímeros.

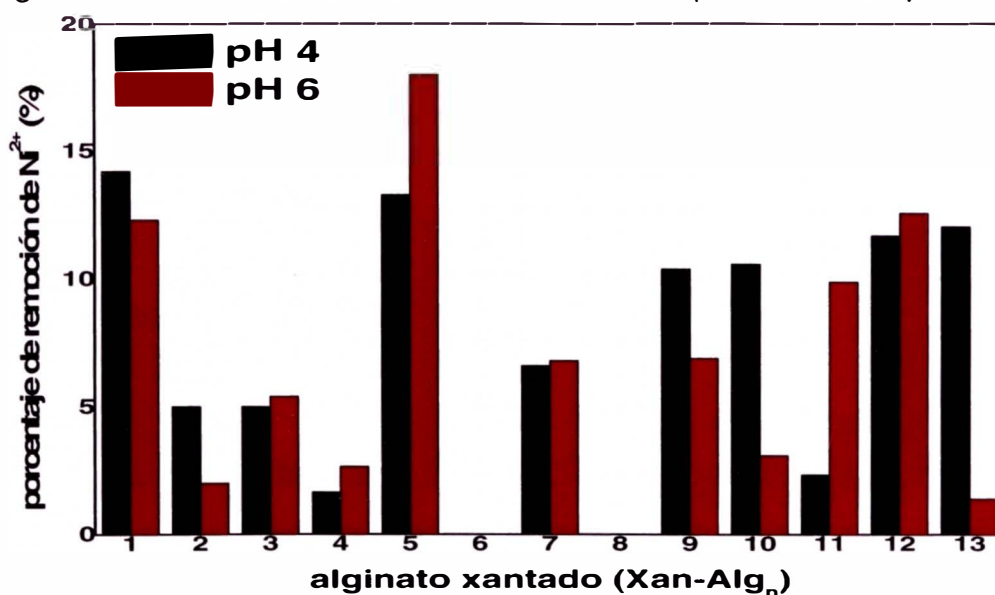


Figura 17. Evaluación de la afinidad de los once alginatos xantados hacia Ni(II) a pH 4 (negro) y pH 6 (rojo). El valor de “n” representa el orden de los alginatos en la Tabla 1.

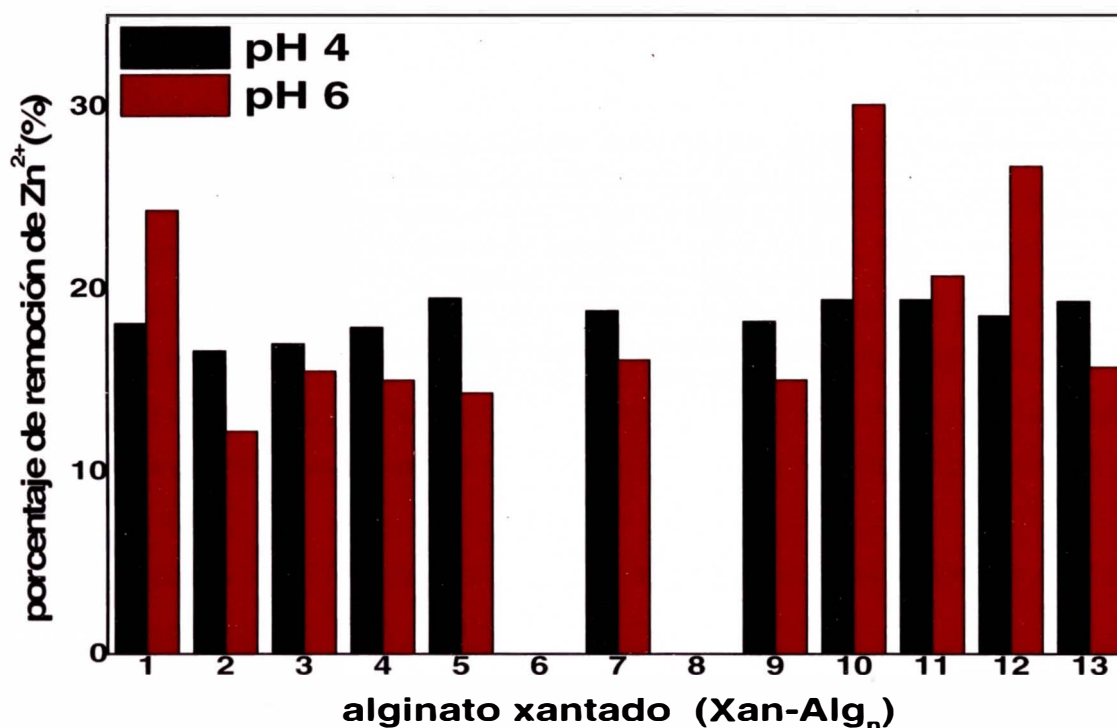


Figura 18. Evaluación de la afinidad de los once alginatos xantados hacia Zn(II) a pH 4 (negro) y pH 6 (rojo). El valor de “n” representa el orden de los alginatos en la Tabla 1.

Curiosamente, en la **Fig. 19** se deduce que el Xan-Alg₄ y el XAn-Alg₁₁ poseen propiedades químicas similares a raíz de que ambos presentaron una afinidad muy próxima hacia los iones plomo y cadmio simultáneamente.

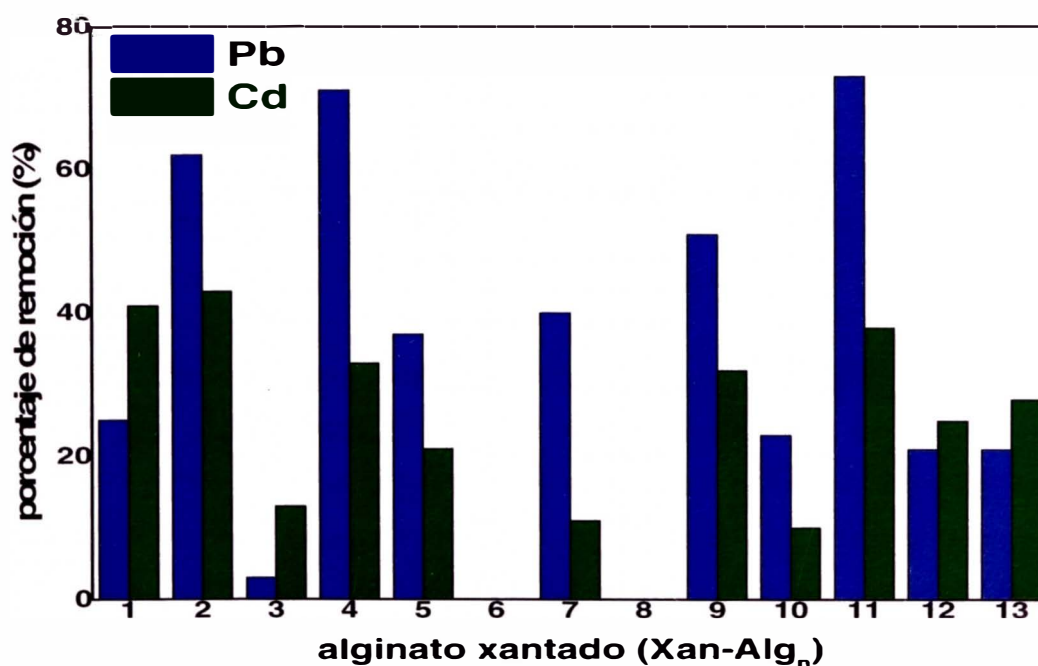


Figura 19. Evaluación de la afinidad frente a Pb²⁺ (pH 3) y Cd²⁺ (pH 7) usando los once alginatos xantados. El valor de “n” representa el orden de los alginatos en la Tabla 1.

Además, el Xan-Alg₄ podría considerarse como un potencial floculante de iones plomo por su capacidad quelante hacia este ion metálico en particular. De la misma manera, debido a los buenos resultados obtenidos durante la sorción de varios alginatos xantados durante la remoción de iones cadmio, los tres porcentajes de remoción más elevados fueron evaluados a 250 mg L⁻¹ siendo Xan-Alg₁₁ el óptimo según estas condiciones. En base a los ensayos de sorción realizados entre los alginatos xantados y los metales pesados en medio acuoso, se establecieron determinadas características típicas en lo concerniente a la xantación de alginato, por lo que se podría destacar las siguientes particularidades en base a la experiencia por la interacción con los MP en agua:

- La interacción de los iones plomo con los alginatos xantados se ve favorecida cuando se utiliza KOH durante el proceso de xantación.
- Los valores más altos en los porcentajes de remoción de iones cadmio se consiguieron con alginatos xantados en los que se utilizaron pocas cantidades de disulfuro de carbono.
- Las interacciones entre los iones níquel y los alginatos xantados se vieron favorecidas cuando se usó NaOH durante la xantación.
- La interacción entre iones zinc y los alginatos xantados ocurre probablemente por un mecanismo de esfera interna debido a que el porcentaje de remoción se mantiene prácticamente constante.
- Los alginatos xantados mostraron una curiosa y poco usual capacidad de estabilizar iones cobre en condiciones ligeramente básicas.
- En general, las interacciones de los alginatos xantados hacia un metal específico dependen del tiempo de reacción y la cantidad de disulfuro de carbono empleado durante la xantación. Mientras que la mezcla NaOH/KOH contribuye a mejorar la interacción con los iones cobre y cadmio.

Sorprendentemente, los resultados de la **Tabla 2** mostraron que la afinidad de Xan-Alg₁ y Xan-Alg₁₃ hacia iones zinc y cobre alcanzó valores de 24.3% y 42.2 % a pesar de haber sido xantados por 4 h y 75 min respectivamente. Además, cuando la xantación se llevó a cabo por 8 y 12 h, la afinidad hacia los iones cadmio y níquel mejoró usando Xan-Alg₁₁ y Xan-Alg₅, los cuales fueron preparados con 0.73% v/v y 2.0% v/v de disulfuro de carbono respectivamente.

Tabla 2. Afinidad de los alginatos xantados y los metales pesados

Xan-Alg _n	Tipo de base	Volúmen CS ₂ (%v/v)	Tiempo (h)	Metal Pesado	Remoción (%)	pH óptimo
Xan-Alg ₁	NaOH	2	4	Zinc (Zn)	24.3	6
Xan-Alg ₄	KOH	10	4	Plomo (Pb)	70.1	3
Xan-Alg ₅	NaOH	2	12	Niquel (Ni)	18.0	6
Xan-Alg ₁₁	NaOH y KOH	0.73	8	Cadmio (Cd)	38.2	7
Xan-Alg ₁₃	NaOH y KOH	6	1.27	Cobre (Cu)	42.2	6

En esta tabla 3 se aprecia un resumen de lo mencionado anteriormente en relación a los alginatos xantados que mostraron el mayor porcentaje de remoción frente los diferentes MP, por lo que se les consideró los biopolímeros óptimos para su aplicación en la remoción de cada uno de los iones metálicos mostrados en los gráficos que se muestran en la siguiente parte de esta tesis.

4.4.3. Efecto del pH y la dosis en la interacción con MP

El efecto del pH desempeña un papel crucial porque afecta el medio, la solubilidad y la ionización de los grupos funcionales presentes en los biopolímeros así como la naturaleza de las especies presentes y la carga de los MP en solución [67]. En la Fig. 20 se aprecia la interacción de los iones cadmio con AlgX₂ y AlgX₁₁, las cuales fueron prácticamente constantes en el rango de pH 3-6 con un porcentaje de remoción comprendido entre 19.5-23%.

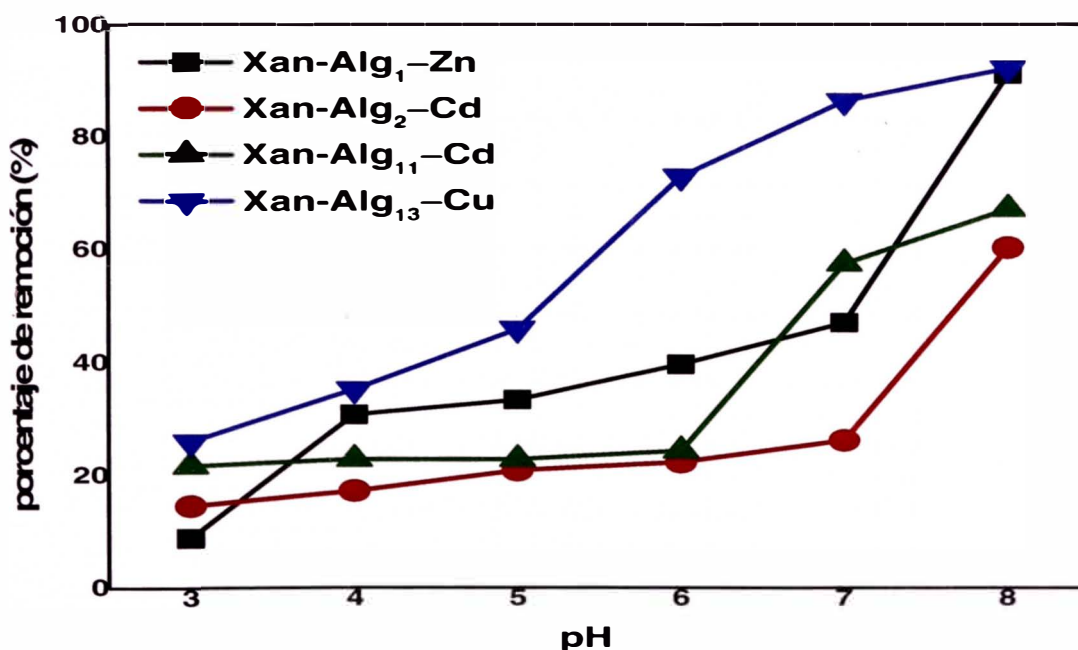


Figura 20. Interacción de Xan-Alg₁, Xan-Alg₂, Xan-Alg₁₁ y Xan-Alg₁₃ con MP en medio acuoso: evaluación del efecto del pH.

En el caso particular de los alginatos xantados, es muy probable que la interacción del alginato con los iones metálicos se realice a través de los grupos xantato y carboxílicos. Usualmente este tipo de interacciones generan poca o casi nula variabilidad en los valores de pH, a diferencia de los mecanismos de intercambio iónico, en los cuales la salida del contraión se ve afectada considerablemente dependiendo la acidez y fuerza iónica del medio. En ese sentido, el comportamiento de los Xan-Alg₂ y Xan-Alg₁₁ con los iones Cd evidencian poca diferencia en los porcentajes de remoción durante la evaluación del efecto del pH; siendo este comportamiento un posible indicio de que un mecanismo de esfera interna podría estar ocurriendo [96]. Sin embargo, la formación de una sal es también una posibilidad debido a las fuerzas electrostáticas generadas por la presencia del grupo carboxilato y del xantato en conjunto. La existencia de este tipo de sales podría explicarse debido a la formación de productos en forma de precipitados insolubles consecuencia de la interacción entre los alginatos xantados y los MP. Por otro lado, a niveles de pH ligeramente básicos la precipitación a causa de la formación de hidróxidos insolubles genera un incremento en los porcentajes de remoción de Xan-Alg₁₁ y Xan-Alg₂ como claramente se aprecia a pH 8. Mientras que a condiciones neutras, Xan-Alg₁₁ alcanzó hasta un valor de 47.5% comparado a los 26.4% de Xan-Alg₂. Para Xan-Alg₁ y Xan-Alg₁₃, el porcentaje de remoción aumentó conforme iba incrementando el pH llegando a alcanzar valores de 47.3% y 86.4% para iones zinc y cobre (ambos a pH 7), respectivamente. Esta discrepancia en el comportamiento de estos iones podría atribuirse a un posible intercambio iónico así como a un probable mecanismo de esfera externa. Este último se fundamenta en el intercambio de electrones y se evidencia durante la evaluación del porcentaje de remoción de un material a diferentes valores de pH. La variación de la afinidad del ion metálico conforme varían los niveles de pH por la transferencia de electrones de la capa externa del metal, genera un incremento en las fuerzas electrostáticas, favoreciendo así la interacción entre los biopolímeros y los MP mediante este tipo de mecanismo [96]. De este modo, en el rango de pH 4-6 es muy marcada y evidente la existencia de fuertes interacciones entre Xan-Alg₁₃ y los iones cobre en comparación con el resto de alginatos xantados. El porcentaje de remoción alcanzado tanto para iones zinc como para cadmio fue de $\approx 92\%$ a un nivel de pH 8, debido a la precipitación de los hidróxidos insolubles. La intención de evaluar el efecto del pH hasta valores de 8 radica en explorar la capacidad de favorecer la precipitación de los hidróxidos insolubles que se encuentran suspendidos en el medio acuoso por parte de los alginatos xantados. Estudios previos demostraron que es posible favorecer en gran medida la precipitación de los flóculos generados por los altos niveles de pH, pero esto depende comportamiento varía según la especie metálica [67]. Para favorecer únicamente la presencia de los MP en estado iónico, los ensayos se realizaron a un pH óptimo de 6 en el cual los iones metálicos se encuentran en solución evitando su presencia en forma de hidróxidos insolubles [97]. Así también el efecto

de la dosis fue investigado como se aprecia en la Fig. 21.

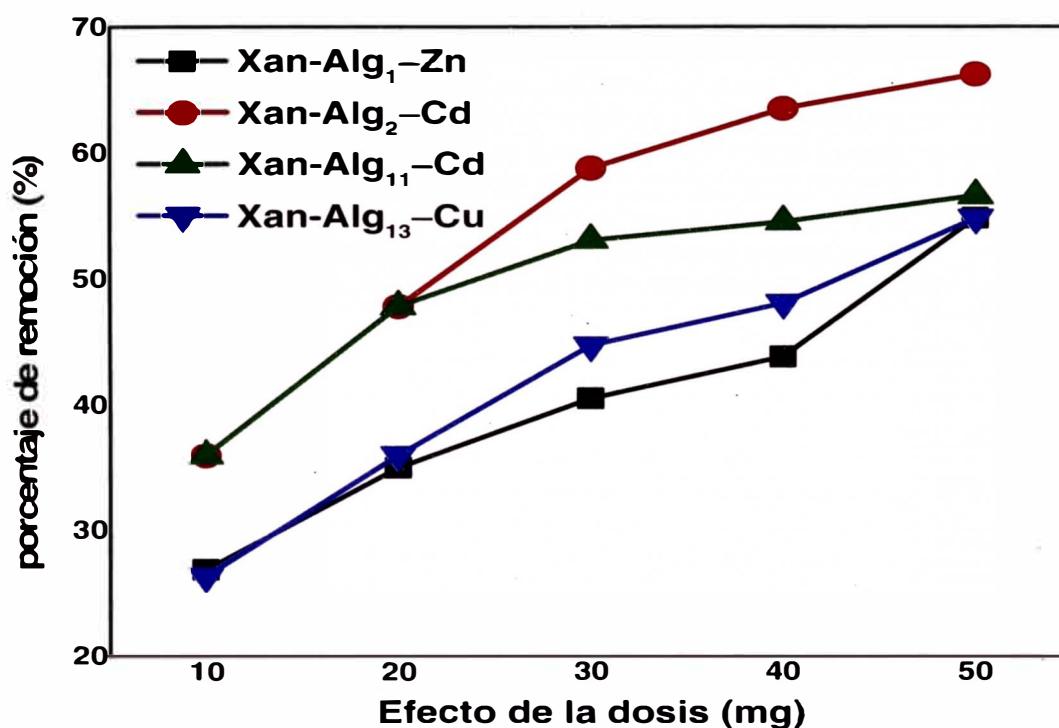


Figura 21. Interacción de Xan-Alg₁, Xan-Alg₂, Xan-Alg₁₁ y Xan-Alg₁₃ con MP en solución acuosa: efecto de la dosis.

Es muy importante de resaltar que el porcentaje de remoción de iones cadmio alcanzó valores de aproximadamente el 47.3% tanto para Xan-Alg₂ como Xan-Alg₁₁ usando únicamente 20 mg de alginato xantado. Por el contrario, 50 mg de Xan-Alg₁₃ y Xan-Alg₁ fueron usados para remover hasta \approx 50% de cobre y zinc. En todos los casos, la forma de la curva explica la tendencia de los MP por tratar de ocupar los mejores accesos a los sitios activos (lugar donde ocurre la reacción), los mismos que aumentan al incrementar la dosis de alginatos xantados

4.4.5. Evaluación de la dosis de Xan-Alg₁ y Xan-Alg₁₁ en la remoción de Cd(II) a diferentes tiempos de sedimentación

Todos los alginatos xantados presentaron el comportamiento característico de agentes quelantes debido a la formación de complejos metálicos en forma de precipitados insolubles. Una ventaja de usar los alginatos xantados radica en la facilidad de separación (por decantación) de la fase sólida de la líquida, a raíz de los sólidos insolubles formados producto de la interacción con los MP. La formación de complejos metálicos o sales de alginatos xantados metálicos no es un fenómeno sencillo de explicar, teniendo en cuenta que una serie de reacciones ocurren hasta que se alcanza el equilibrio químico [98]. Después de la adición de los alginatos xantados dentro de las soluciones de los MP en solución, sólidos suspendidos tienden a formarse

inmediatamente, los cuales precipitan en forma de flocs luego de un determinado tiempo de sedimentación. Los ensayos realizados en esta tesis confirman que la velocidad de sedimentación es un factor importante que debería de ser establecido antes de la utilización del alginato xantado como agente floculante de MP con el objetivo de obtener resultados repetibles y reproducibles. En el caso particular del ion cadmio, el efecto de la dosis a diferentes tiempos de sedimentación, tanto a 6 horas (líneas punteadas) como a 48 horas (líneas continuas) utilizando el Xan-Alg₁ y Xan-Alg₁₁ puede ser observado en la Fig. 22.

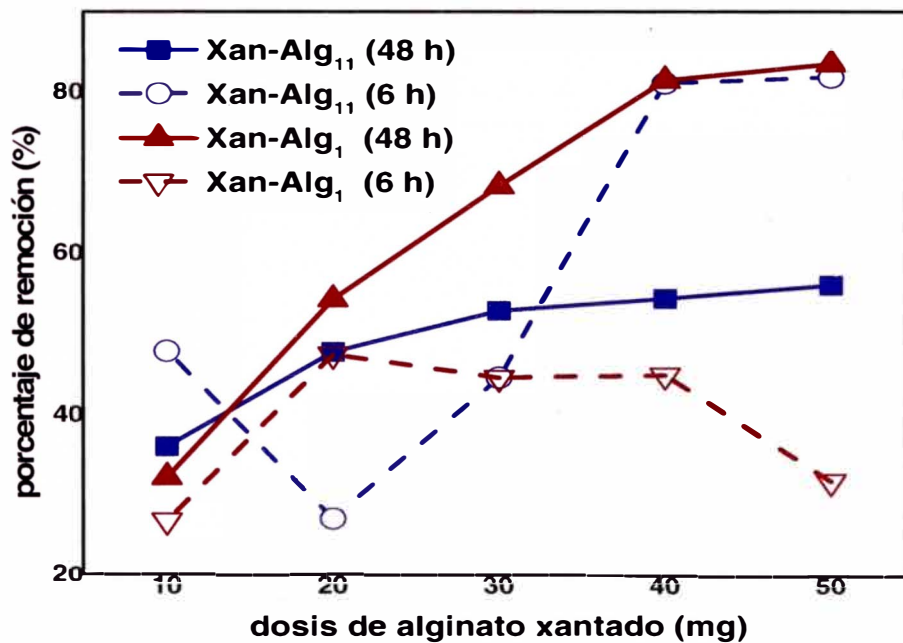


Figura 22. Efecto de la dosis de alginatos xantados a 6 h y 48 h de tiempo de sedimentación.

En contraste, un patrón completamente irregular mostró el Xan-Alg₁₁ luego del mismo tiempo de sedimentación. Sin embargo, la forma de la curva cambió drásticamente en ambos casos cuando las medidas se realizaron luego de 48 h de tiempo de sedimentación. En el caso del Xan-Alg₁, el porcentaje de remoción alcanzó un 83.1% mientras que Xan-Alg₁₁ llegó sólo al 50.0%. Debido a que el ion cadmio no llegó al equilibrio rápidamente utilizando los Xan-Alg₁ y Xan-Alg₁₁, es necesario tener en cuenta la posibilidad de que esté ocurriendo un mecanismo similar al de adsorción-desorción, lo que podría estar causando este irregular comportamiento mientras se alcanza el equilibrio [99]. Este tipo de mecanismo fue inferido debido a la marcada reducción en el porcentaje de remoción cuando 40 y 50 mg de Xan-Alg₁₁ fueron empleados. Por otro lado, un incremento notable en la remoción de Cd(II) fue alcanzado por Xan-Alg₁ usando las mismas dosis mencionadas, concluyendo así que, para la obtención de resultados confiables (reproducibles y repetibles), es necesario considerar un tiempo de sedimentación no menor a 48 h.

4.5. Espectros FT-IR de alginatos xantados y sus especies metálicas

4.5.1 Análisis de los alginatos xantados con Cd(II), Zn(II) y Cu(II)

La técnica de espectroscopía IR por Transformada de Fourier (FT-IR) es muy útil para identificar a los posibles grupos funcionales que participan en la interacción de la matriz biopolimérica con los MP. La detección de movimientos vibracionales de los grupos funcionales presentes en la muestra permite realizar una aproximación sobre una posible estructura del biopolímero luego de la modificación química. En la **Tabla 3** se muestran ocho bandas importantes claramente identificadas tanto en los alginatos xantados sin metal, como alginatos xantados metálicos. Es posible observar que las frecuencias de vibración de los grupos O—H a $\approx 3463 \text{ cm}^{-1}$ se desplazaron a frecuencias más bajas ubicadas a 3435 cm^{-1} , excepto el de Xan-Alg₁₁—Cd. Los enlaces de estiramiento C—H alrededor de $2932\text{-}2921 \text{ cm}^{-1}$ estaban intactos antes y después de la interacción con los MP en todos los casos.

Tabla 3: Principales bandas de FT-IR de los alginatos xantados antes y después de la interacción con MP.

AlgX _n -M	Grupos Funcionales (cm ⁻¹)															
	v(O—H)		v(C—H) _(anom)		v(COO) _(asym)		v(COO) _(sym)		CO /v(OCO)		C—O _(stret. vib.)		δ(C=S)		v(C—S)	
	AlgX _n	Alg-M	AlgX _n	Alg-M	AlgX _n	Alg-M	AlgX _n	Alg-M	AlgX _n	Alg-M	AlgX _n	Alg-M	AlgX _n	Alg-M	AlgX _n	Alg-M
AlgX ₁ -Zn	3465	3435	2921	2921	1610	1626	1425	1390	1130	1130	1021	-	845	863	614	602
AlgX ₂ -Cd	3460	3435	2925	2925	1627	1614	1400	1390	1102	1102	1005	1037	830	805	662	606
AlgX ₁₁ -Cd	3408	3421	2928	2928	1615	1621	1401	1385	1094	1089	1033	1031	841	824	649	649
AlgX ₁₃ -Cu	3466	3435	2938	2938	1630	1630	1445	1380	1107	1103	1025	1037	823	818	600	-

De la **Fig. 23** a la **Fig. 26** es posible observar los espectros de alginatos xantados antes y después de la interacción de éstos con MP en medio acuoso. Es notable evidenciar el desplazamiento de muchas bandas después de la interacción con los MP.

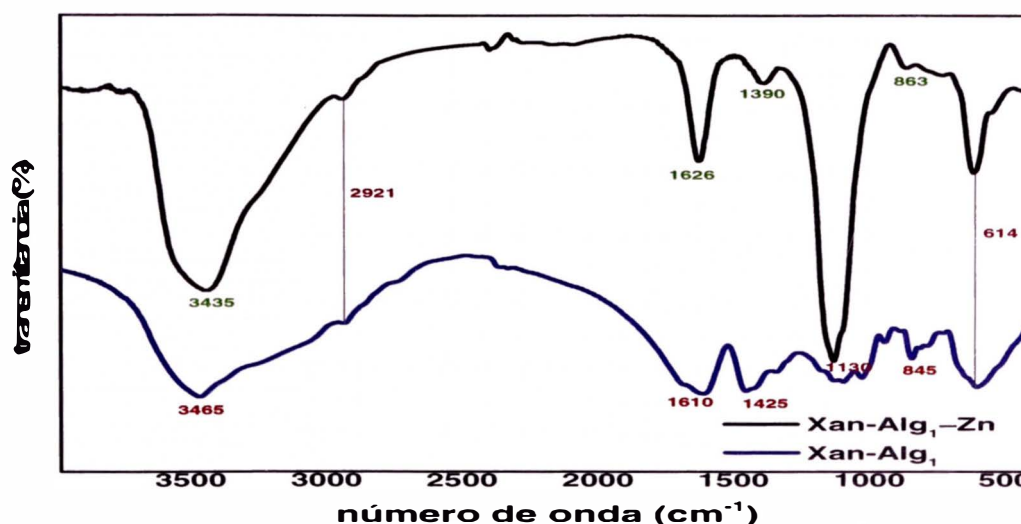


Figura 23. Espectros FT-IR de Xan-Alg₁ y Xan-Alg₁—Zn en el rango $4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$.

En ese sentido, la disminución más prominente se observa en el producto Xan- Alg_{13} -Cu (**Fig. 26**), porque la banda simétrica correspondiente al grupo carboxilato se desplazó de 1445 cm^{-1} a 1380 cm^{-1} . Sin embargo, ambas bandas características de los grupos carboxilato fueron afectadas después de la interacción, especialmente la banda correspondiente al enlace de estiramiento simétrico $\text{O}-\text{C}-\text{O} \approx 1445\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. También se debe recalcar que la banda asimétrica se mantuvo constante a 1630 cm^{-1} aunque su intensidad disminuyó, esta última se encuentra en diferentes posiciones posiblemente por la naturaleza del contraíón y su interacción con los iones Cu(II) . Después de la xantación se observó que la banda asimétrica cambia a frecuencias de vibración más altas probablemente por el efecto del disulfuro de carbono durante la modificación química. Por ese lado, este trabajo se centra en descubrir posibles interacciones entre alginatos xantados con MP en lugar de establecer un modo de coordinación tentativo entre ellos. No obstante, en la literatura es posible encontrar trabajos como el de K. Papageorgiou et al. quienes proponen una coordinación de puente bidentado entre especies metálicas y los bloques M [100]; mientras que un puente unidentado se propone para complejos poligulurónicos-metálicos. Además, el alginato posee bandas ampliamente conocidas alrededor de $1130\text{-}1123\text{ cm}^{-1}$ y $1080\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ asociados a estiramientos CO y $\nu(\text{OCO})$ del anillo de la piranosa, respectivamente [100].

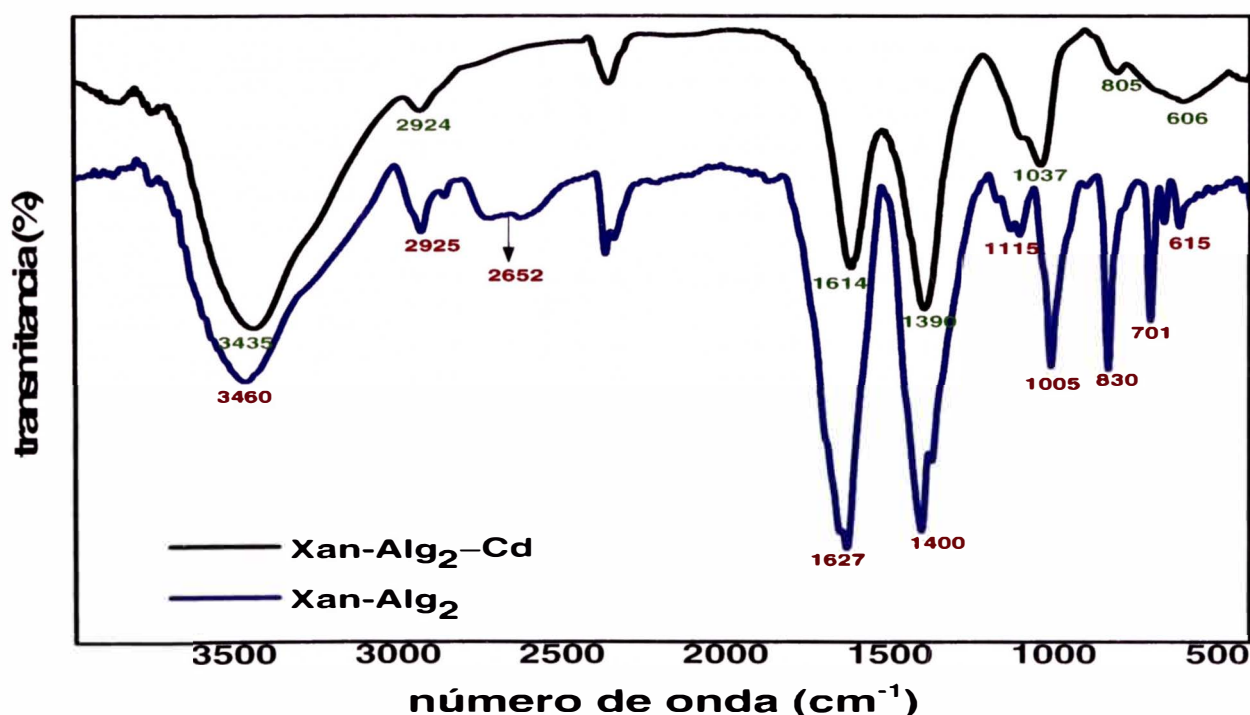


Figura 24. Espectros FT-IR de Xan- Alg_2 y Xan- Alg_2 -Cd en el rango $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$.

Respecto a la xantación y su análisis mediante FT-IR, es posible identificar a tres señales características de los grupos xantatos [11] las cuales son fácilmente solapadas

por las señales características del alginato en la región de 1250-1020 cm^{-1} . Por ello, la interacción de MP y el grupo tiocarbonilo fue explorado en el rango de 800-400 cm^{-1} . Así por ejemplo, podemos citar a K. Sakugawa et al. quienes mostraron como la interacción de iones Ca^{2+} , Mn^{2+} and Ba^{2+} con poliguluronatos afecta el espectro FT-IR considerablemente [63], especialmente en la región de 1450-400 cm^{-1} . Por otro lado, Xan-Alg₂ presenta señales muy definidas principalmente a 1005 (C—O), 830 $\delta(\text{C}=\text{S})$, 615 $\nu(\text{C}—\text{S})$ y 701 cm^{-1} (no identificado) que experimentaron un considerable desplazamiento hacia 1037, 805 y 606 cm^{-1} , respectivamente. Estos picos no son tan finos en comparación a la señal a 701 cm^{-1} , la cual a diferencia de las otras tres señales, desapareció por completo posiblemente por la interacción con los iones cadmio. Por el contrario, el espectro de Xan-Alg₁₁—Cd en la **Fig. 25** mostró bandas muy delgadas y finas, especialmente aquellas típicas de los movimientos de $\text{COO}_{(\text{asy})}/\text{COO}_{(\text{sym})}$. Así también el espectro de Xan-Alg₁₁ presentó dos pequeñas señales que emergen de las bandas de $\text{COO}_{(\text{asy})}/\text{COO}_{(\text{sym})}$ ubicadas a 1727 cm^{-1} y 1460 cm^{-1} . Una situación similar ocurre con el complejo Xan-Alg₁₃—Cu que se aprecia en la **Fig. 26**, en el cual es posible asociar la fineza de sus bandas con la poca movilidad de las moléculas debido al entrecruzamiento con los iones metálicos según el modelo de la “caja de huevos” o “egg-box model” [63]. Acorde a esta explicación, los átomos de oxígeno del grupo carboxilato podrían también interactuar con los iones Cu(II) y de esta forma podría explicarse por qué las bandas de $\text{COO}_{(\text{asy})}/\text{COO}_{(\text{sym})}$ experimentaron un decrecimiento y se desplazaron hacia menores frecuencias de vibración (**Fig. 27**). Esta explicación también es válida para los otros MP que experimentaron desplazamiento similares a los observados con el Cu(II).

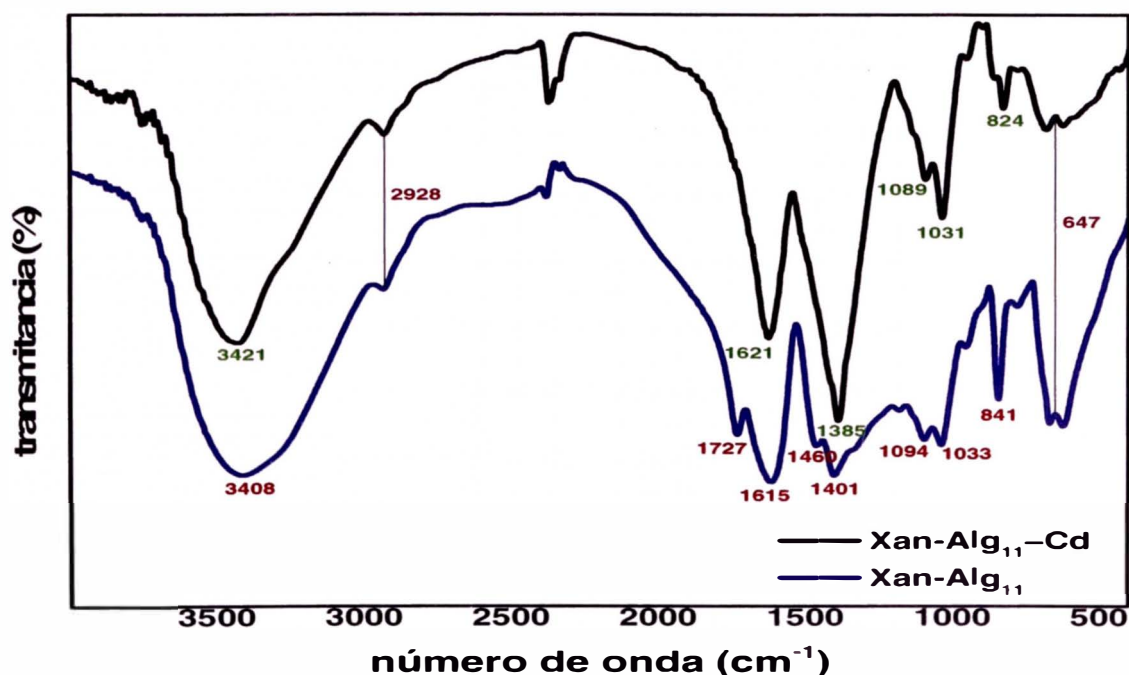


Figura 25. Espectro FT-IR de Xan-Alg₁₁ y Xan-Alg₁₁—Cd en el rango 4000-450 cm^{-1} .

Adicionalmente, los átomos de azufre del grupo xantato están prestos a donar sus electrones de valencia a los iones cobre para formar el enlace C-S-Cu alterando el entorno químico del grupo xantato [101]. La interacción entre los átomos de azufre con los iones cadmio y zinc ha sido verificado por El-Gammal et al. a través de la formación de complejos inorgánicos [102]. Mientras que el trabajo de El-Gammal et al. se observa desplazamientos hacia mayores frecuencias de vibración, en esta tesis se observó que cuando Xan-Alg₁ interactúa con iones zinc, la banda simétrica del grupo carboxilato se desplazó de 1390 a 1425 cm⁻¹ y la banda del xantato de 614 a 602 cm⁻¹. Finalmente, la tendencia fue la misma con los otros alginatos xantados en relación a la asignación de la banda de $\nu(\text{C}-\text{S})$ alrededor de los 615-600 cm⁻¹. Los cambios ocurridos en la región de esta banda después de la sorción implica que la interacción entre los MP y los átomos de S juegan un papel muy importante en la afinidad del alginato hacia los MP, evidenciándose en los desplazamientos ocurridos en las distintas frecuencias de vibración características de los xantatos y carboxilatos presentes en la estructura del biopolímero. Solamente en el espectro del Xan-Alg₁₁ esta banda permanece inalterable tanto antes y después de la interacción con Cd(II) a pesar que la banda asociada a $\delta(\text{C}=\text{S})$ [81] se desplazó de 841 a 824 cm⁻¹.

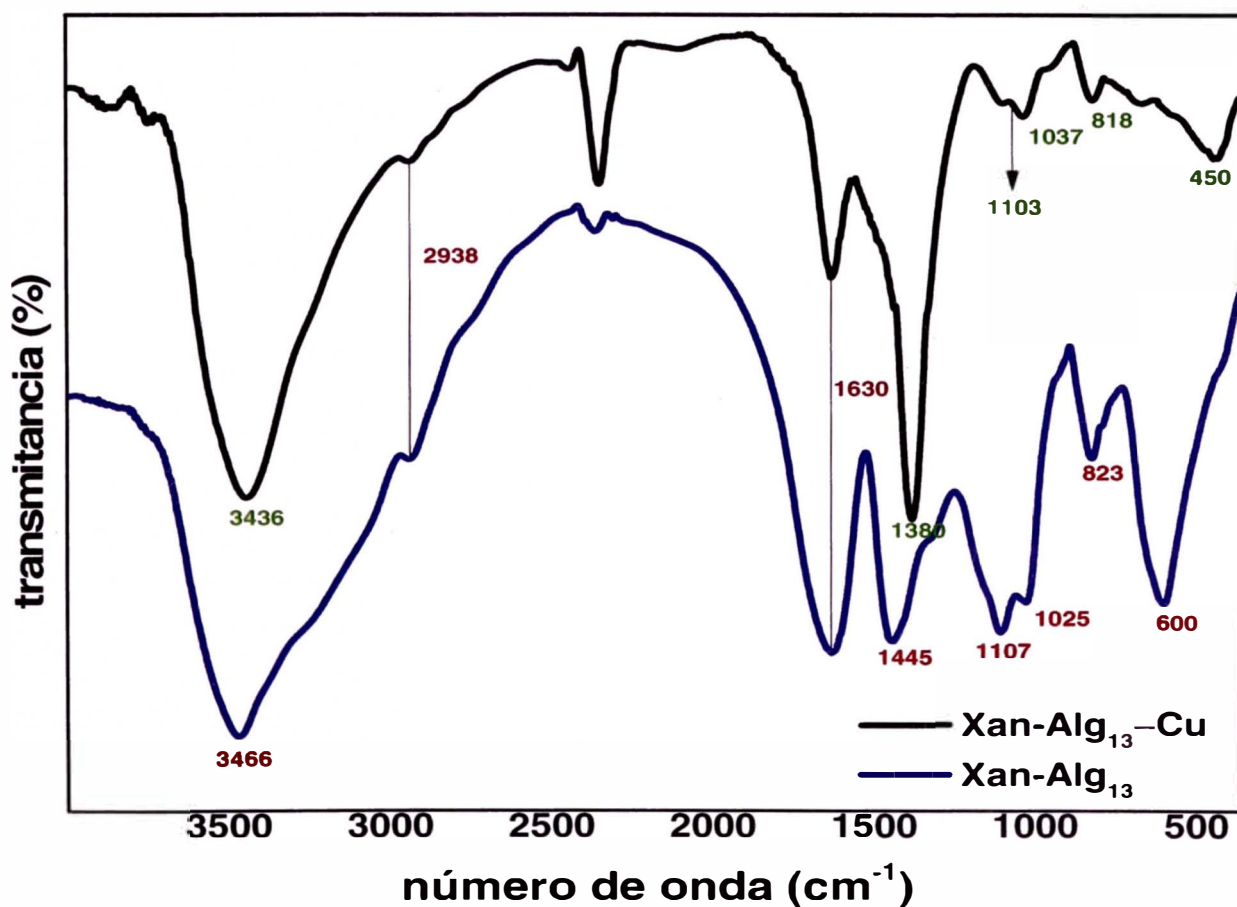


Figura 26. Espectro FT-IR de Xan-Alg₁₃ y Xan-Alg₁₃-Cu en el rango de 4000-450 cm⁻¹.

4.6. Análisis de alginatos xantados con Zn^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} mediante RMN en el estado sólido

4.6.1. Análisis por ^{13}C CP-MAS NMR de los alginatos xantados metálicos

A raíz de la baja solubilidad de los complejos de zinc [81] y la alta labilidad de los iones $Cd(II)$ en solución [91], la técnica de RMN en estado sólido fue utilizada para explorar el ambiente químico de los alginatos xantados después de la interacción con los metales pesados. Debido al carácter paramagnético de los iones $Cu(II)$, la interacción de este ion con el alginato genera que la velocidad de relajación del ^{13}C sea tan rápida que no se aprecien señales. Como resultado de este fenómeno, el espectro solo muestra señales anchas con una muy baja relación señal/ruido, incluso a 20 k scans. El espectro de los complejos metálicos de alginato xantado se observa en la **Fig. 27** y se muestra 3 regiones típicas en el alginato. Estas regiones podemos atribuirle a las señales de los carbonos del anillo de la piranosa, (60–90 ppm), los carbonos anoméricos (90–110 ppm) y los carbonos carboxílicos (172–180 ppm) [103]. Aparentemente las señales atípicas mostradas por los análisis de ^{13}C RMN en estado líquido pueden reflejar la presencia de impurezas que se encontraban adheridas a la superficie de los alginatos xantados en forma de agregados.

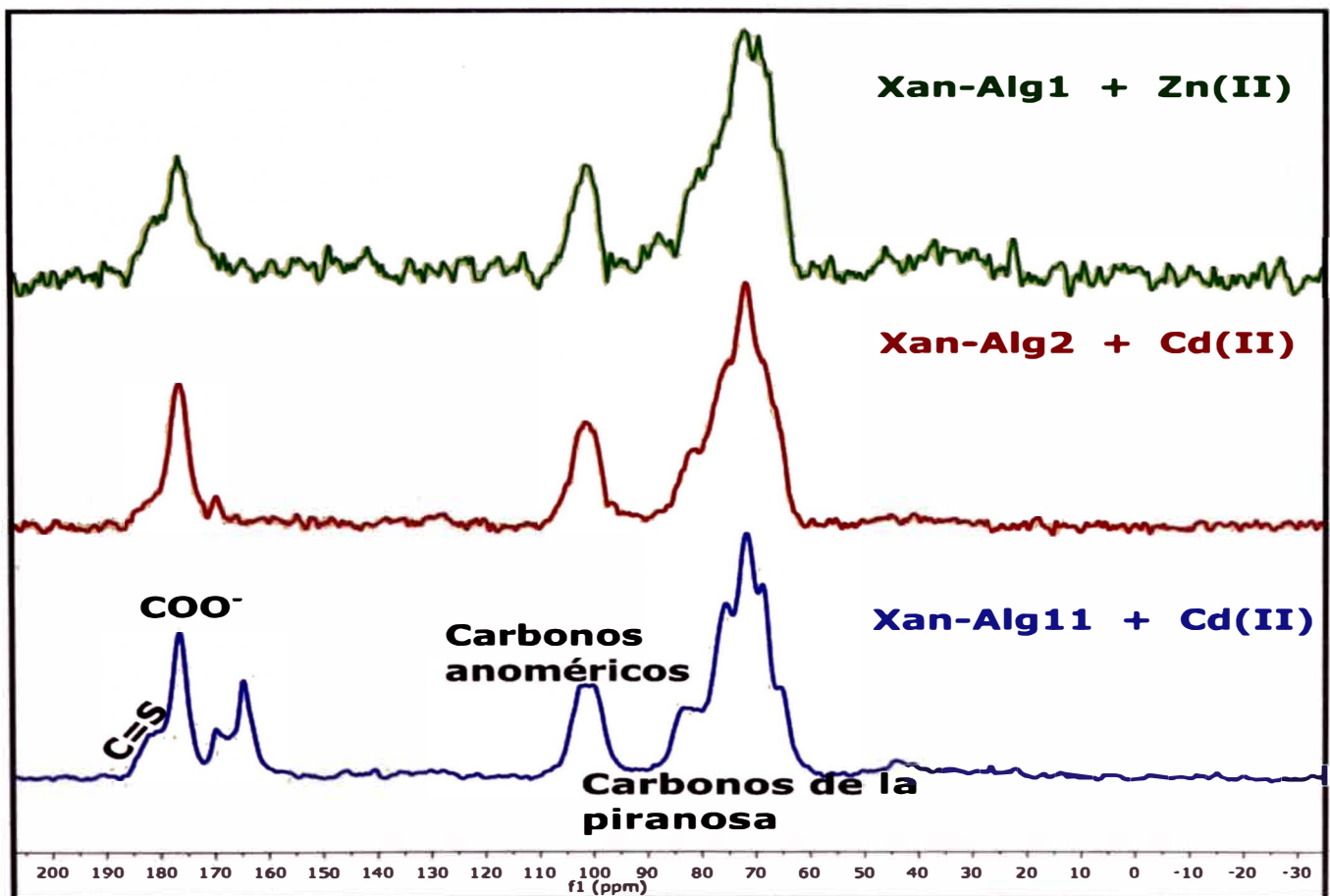


Figura 27. Espectros de ^{13}C RMN en estado sólido de alginatos xantados con $Cd(II)$ y $Zn(II)$.

Además, el Xan-Alg₄ podría considerarse como un potencial floculante de iones plomo por su capacidad quelante hacia este ion metálico en particular. De la misma manera, debido a los buenos resultados obtenidos durante la sorción de varios alginatos xantados durante la remoción de iones cadmio, los tres porcentajes de remoción más elevados fueron evaluados a 250 mg L⁻¹ siendo Xan-Alg₁₁ el óptimo según estas condiciones. El espectro de Xan-Alg₁₁—Cd exhibe la mejor relación señal/ruido en comparación con los otros biomateriales. Entre estas señales es posible resaltar la presencia de un pico muy pronunciado a 71.6 ppm atribuido a la contribución de C-2 y C-3 asociados a los bloques M (**Fig. 12**). Sin embargo, este pico no se aprecia muy bien en el espectro de Xan-Alg₁—Zn, siendo esto un indicativo de que los iones zinc posiblemente están interactuando con los grupos hidroxilos de los bloques M-2/M-3. Más aún, el pico correspondiente al carbono carboxílico (alrededor de 180 ppm) reduce su intensidad (en relación al Xan-Alg₁₁—Cd), siendo esto un indicio de que los grupos carboxilato están participando de la quelación de los iones zinc. Es probable que producto de la hidrólisis, una modificación estructural en el alginato haya ocasionado que los grupos carboxilato estén más expuestos a la interacción con los MP, de tal manera que los bloques G promovieron una participación activa de los C-6 de los bloques poligulurónicos. Estos últimos son los grupos que están más predispuestos a interactuar con los iones zinc a través de una geometría tetraédrica como es usual en los complejos metálicos de este ion [81]. Se aprecia también que estos últimos han afectado considerablemente el entorno del anillo de la piranosa cuando se compara con los espectros de Xan-Alg₂ y Xan-Alg₁₁. En la literatura es posible encontrar resultados similares en relación a los desplazamientos de los picos, producto de la modificación química con agentes quelantes para remoción de metales pesados [67]. El espectro de Xan-Alg₁₁—Cd muestra una señal alrededor de 83.4 ppm asociada al G-4 así como los picos a 68.5 ppm y 65.5 ppm por la contribución de G-3/G-5 y G2, respectivamente. Aparentemente, la región perteneciente a los bloques M fue la más afectada por los iones cadmio a raíz de la notoria presencia de señales pronunciadas producto de los grupos G. Lo que sí es muy importante de resaltar es la presencia de una señal con dos picos a 170.1 ppm y 164.7 ppm debido a la contribución de los grupos carbonilo en la estructura del alginato y los oligómeros. El pequeño hombro que se observa en el pico de C-6 alrededor de 182 ppm ya ha sido reportado y asignado a la presencia del grupo tiocarbonilo en la estructura del alginato [65]. En caso el disulfuro de carbono hubiera estado presente como agregado en la superficie (o como compuesto), este pico no estaría presente a raíz de la disolución de las impurezas en el agua.

4.7. Análisis por FESEM y EDX

4.7.1. Análisis morfológico de alginatos xantados por FESEM

Las características morfológicas del alginato de sodio usado como material de partida puede encontrarse en trabajos previos; la cual es caracterizada por ser una superficie lisa y regular típica de alginatos con abundante proporción de bloques M en su estructura [105]. Este resultado está conforme con lo encontrado por ^1H RMN, técnica por la cual se determinó que el alginato tiene una composición de 60.3% de bloques M con una relación M/G de 1.51. Para el caso de los alginatos xantados se puede apreciar en la **Fig. 28** y **Fig. 29** las superficies de Xan-Alg₂ y Xan-Alg₁₃, respectivamente.

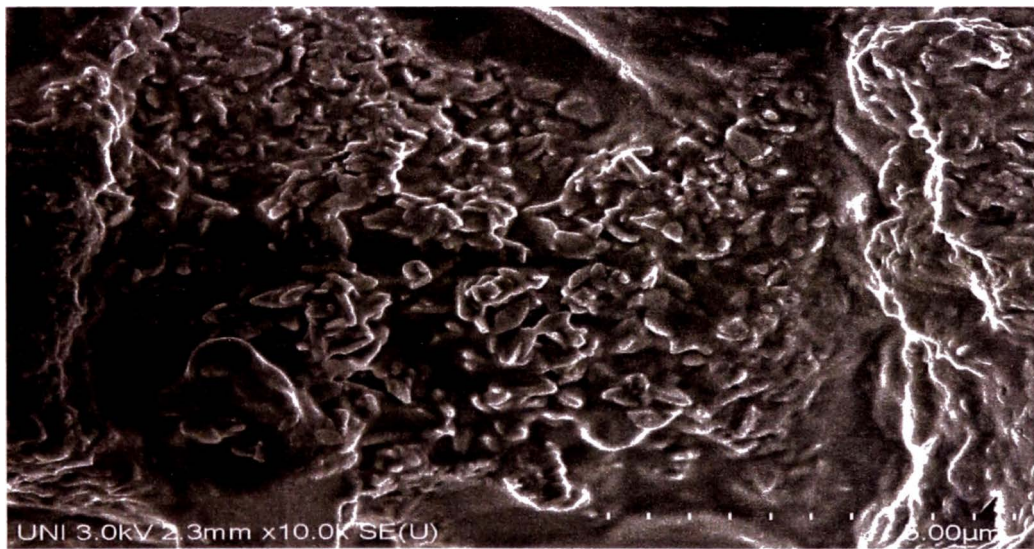


Figura 28. Micrografía de Xan-Alg₂.

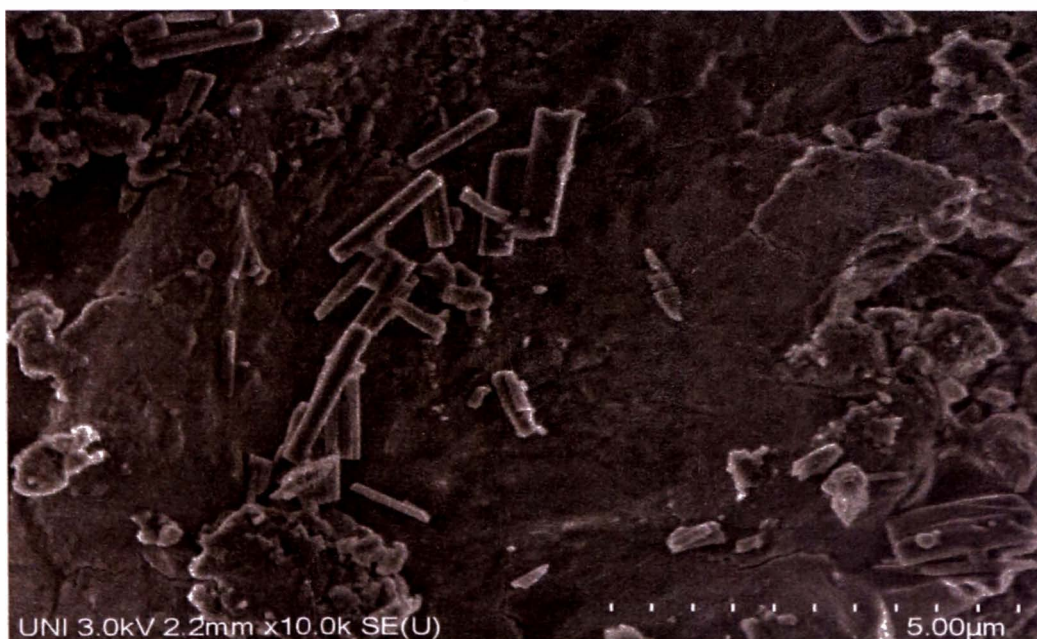


Figura 29. Micrografía de Xan-Alg₁₃.

Cabe indicar que en ambos casos se aprecian partículas debido a la presencia de sales y sub-productos causados por la xantación del alginato. Sin embargo, luego de la interacción con los iones Cd(II) y Cu(II) es posible apreciar que la morfología de los materiales ha cambiado debido a la interacción con los MP. Para el caso de la **Fig. 30** claramente se observa que ya no existen esas partículas de geometría cilíndrica que estaban adheridas a la superficie del alginato xantado (Xan-Alg₂). Por otro lado, en la **Fig. 31** se aprecia que la interacción del Xan-Alg₂ con los iones Cu(II) favorece que la superficie sea homogénea y poca rugosa, siendo más ésta muy uniforme y con poca porosidad. En base a toda esta evidencia experimental se pudo confirmar que la morfología de los alginatos xantados se ve influenciada por factores relacionados al tiempo de reacción y cantidad de disulfuro de carbono principalmente. Cabe indicar que en ningún caso se evidenció la presencia de poros o estructuras tipo “panal de abejas”, las cuales podrían favorecer en gran medida los procesos de adsorción de los iones metálicos sobre la superficie de los alginatos xantados. Por esa razón, la propuesta de interacción entre los metales pesados en agua y los alginatos xantados está relacionada directamente con la formación de posibles enlaces químicos como se observó por FT-IR



Figura 30. Micrografía de Xan-Alg₂—Cd.

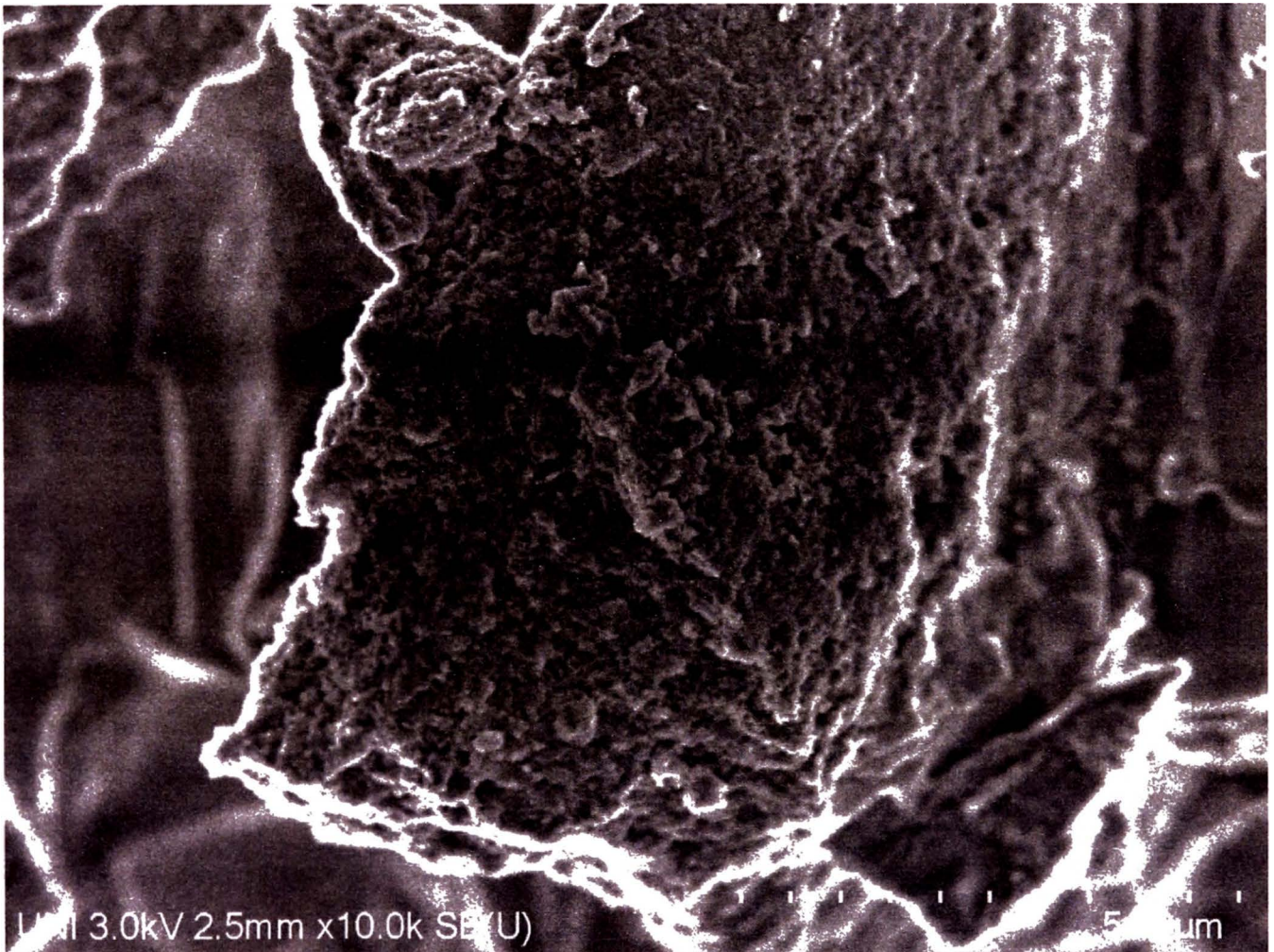


Figura 31. Micrografía de Xan-Alg₁₃—Cu.

4.7.2 Análisis por EDX

En esta sección se analizan los espectros EDX de Xan-Alg₂ y Xan-Alg₂—Cd con el objetivo de confirmar la presencia del elemento S tanto antes como después de la remoción de cadmio. Esta técnica permite detectar la presencia de los elementos químicos presentes tanto en la estructura, como en la superficie del material. Debido a que la modificación química se realizó con disulfuro de carbono, en las **Fig. 32** y **Fig. 33** se aprecia aproximadamente a 2.3 keV la señal característica del azufre. Por otro lado, se realizó la técnica de mapeado a fin de evaluar la afinidad de los iones metálicos por los átomos de oxígeno y azufre en la estructura. En las **Fig. 34** y **Fig. 35** se aprecia la gran afinidad de los iones Na (verde) por los oxígenos (morado), mientras que en la **Fig. 36** y **Fig. 37** los átomos de azufre (amarillo) presentan una mayor afinidad por los iones potasio (naranja) que por los iones sodio. Finalmente, en las **Fig. 38** se observa a los átomos de azufre así como a los átomos de cobre, mientras que en la **Fig. 39** se aprecian todos los elementos presentes en la superficie de Xan-Alg₁₃ luego de la remoción de cobre.

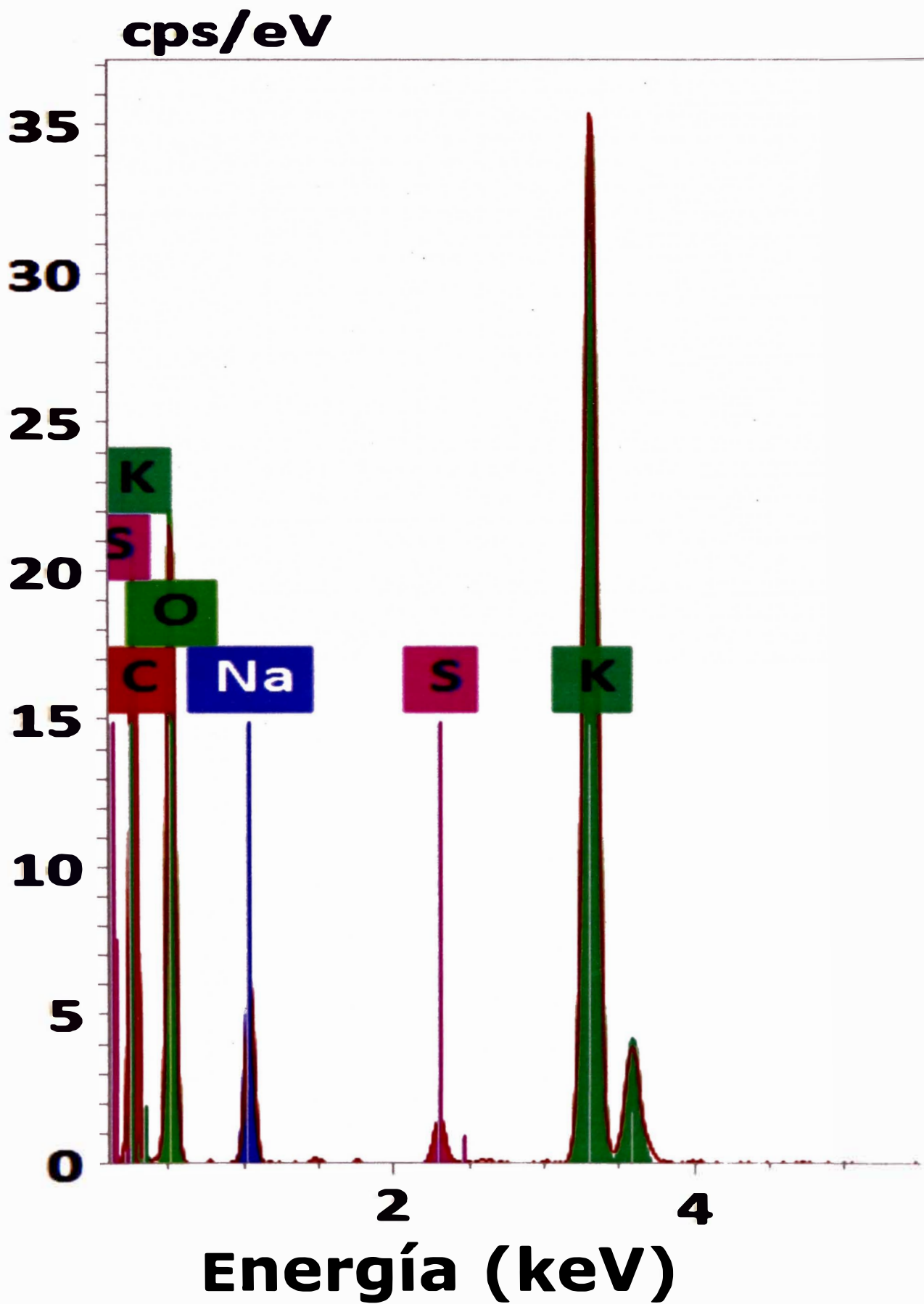


Figura 32. Espectro EDX de Xan- Alg_2 .

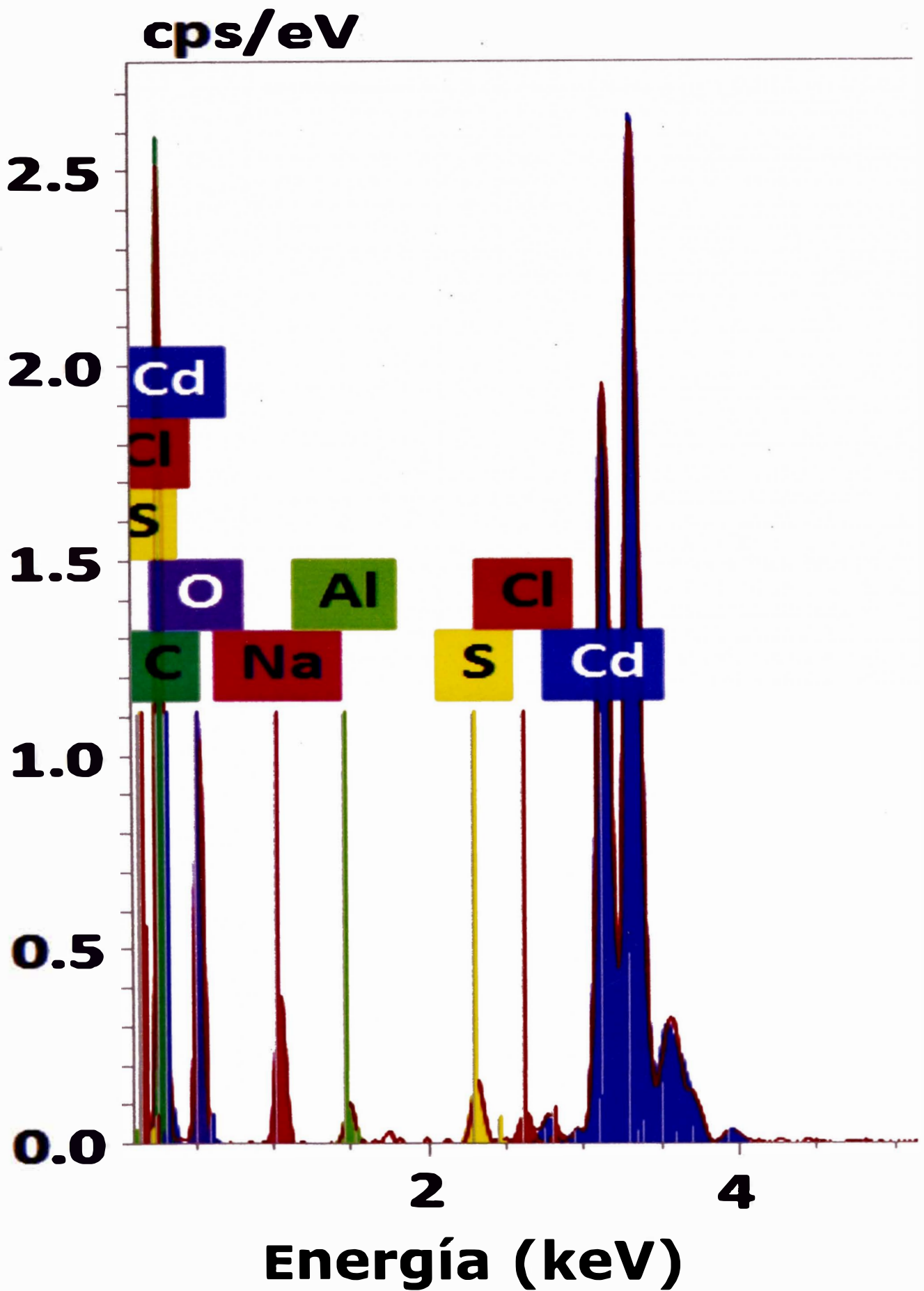


Figura 33. Espectro EDX de Xan-Alg₂-Cd.

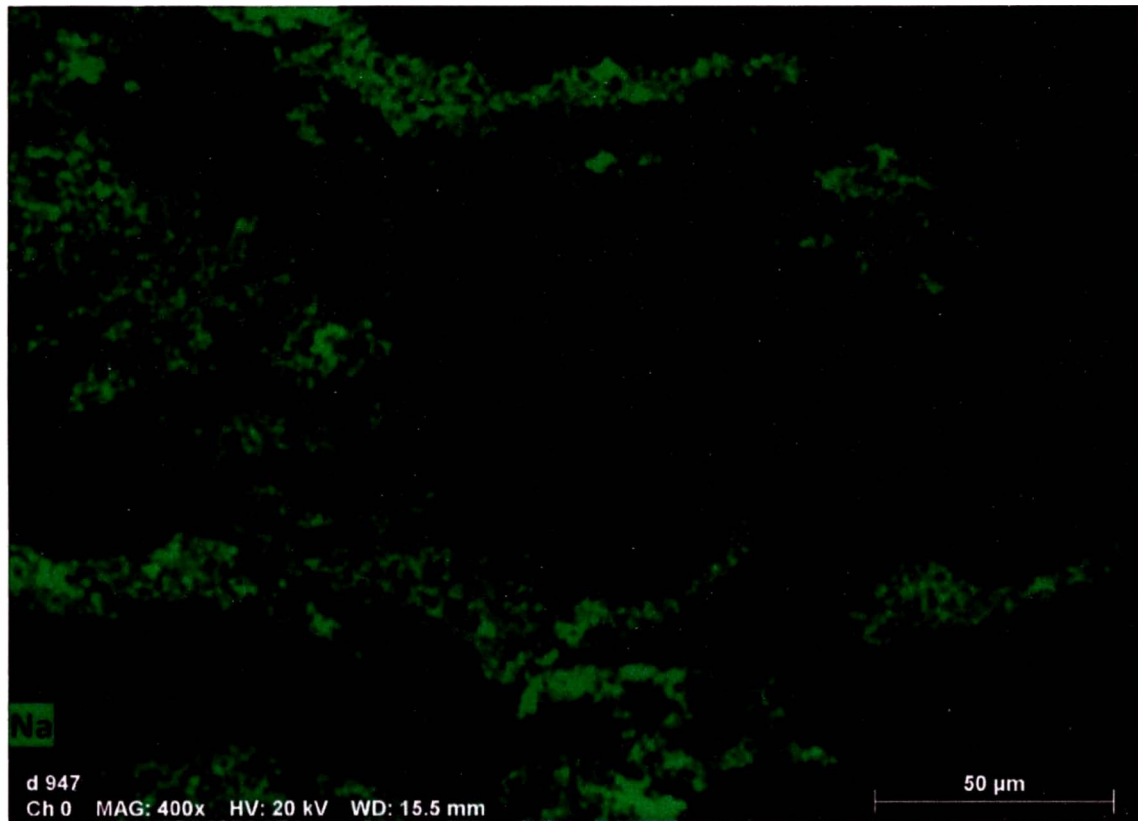


Figura 34. Mapeo químico por EDX de iones sodio en Xan-Alg₁₃.

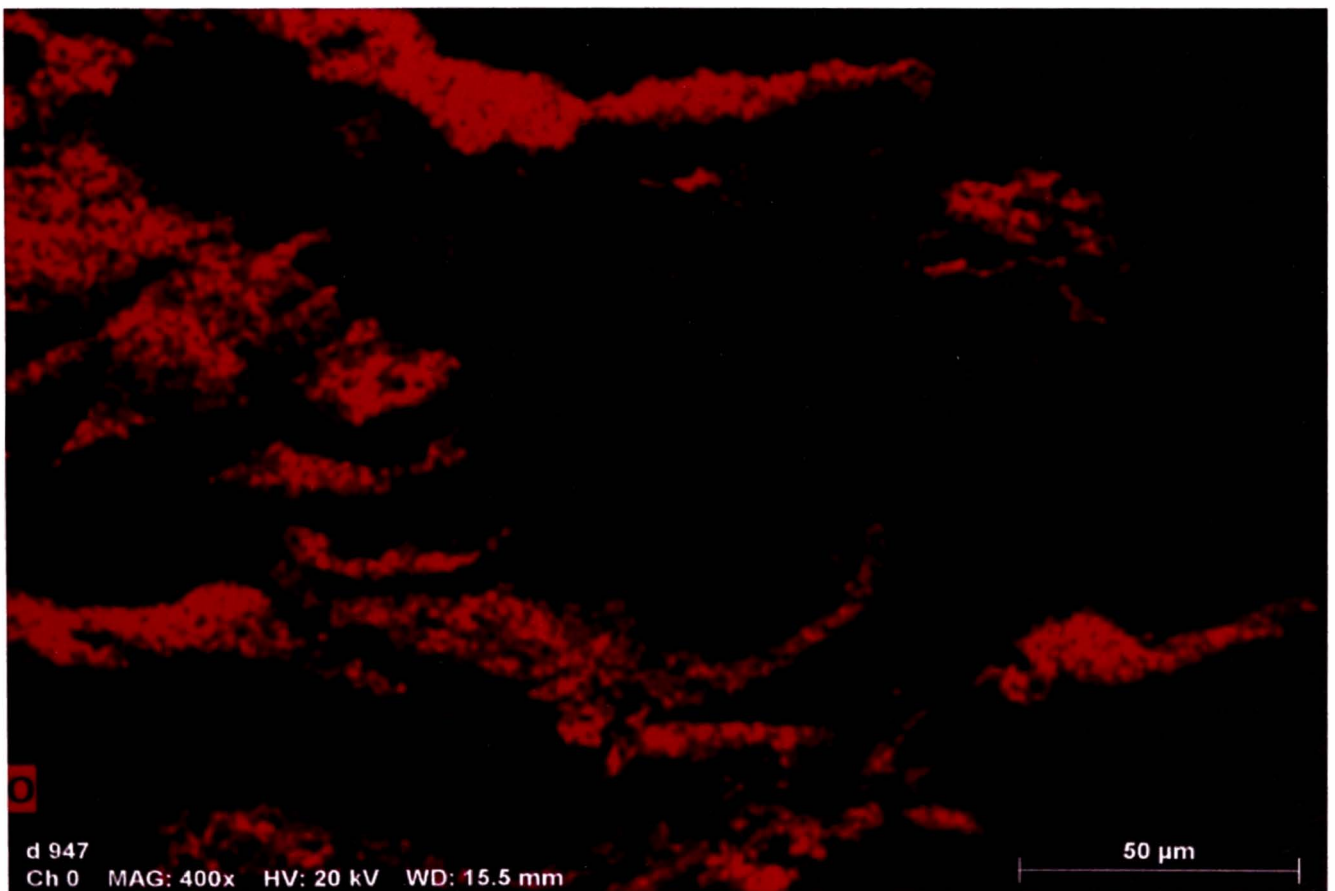


Figura 35. Mapeo químico por EDX de oxígeno en Xan-Alg₁₃.

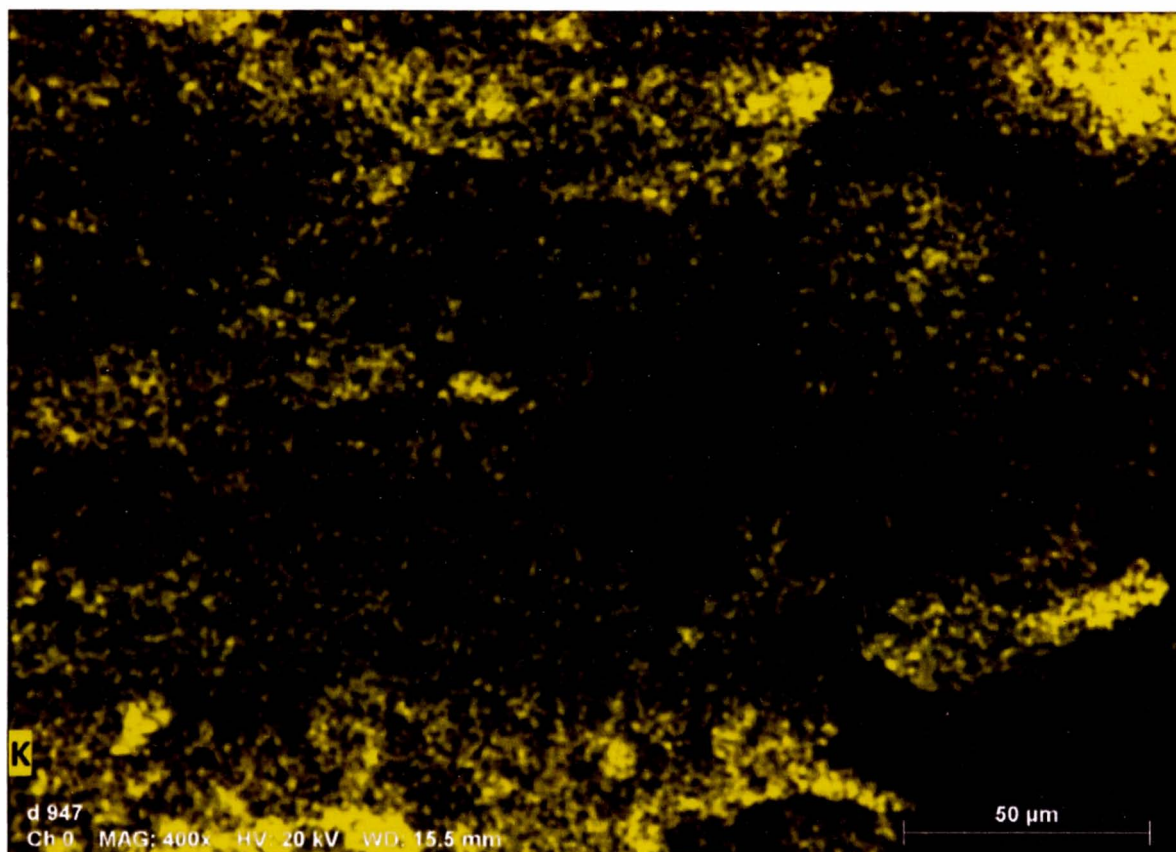


Figura 36. Mapeo químico por EDX de iones potasio en Xan-Alg₁₃.

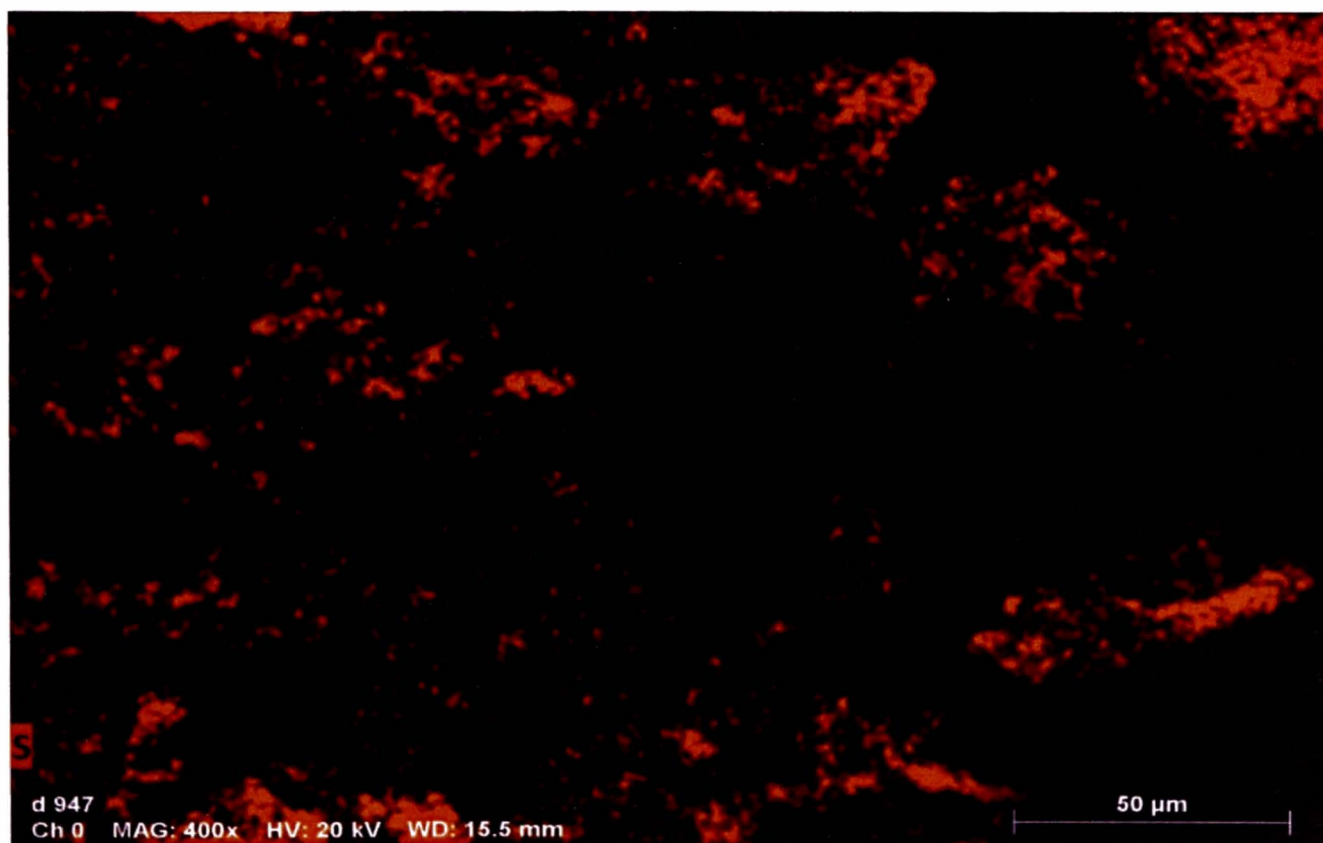


Figura 37. Mapeo químico por EDX de azufre en Xan-Alg₁₃.

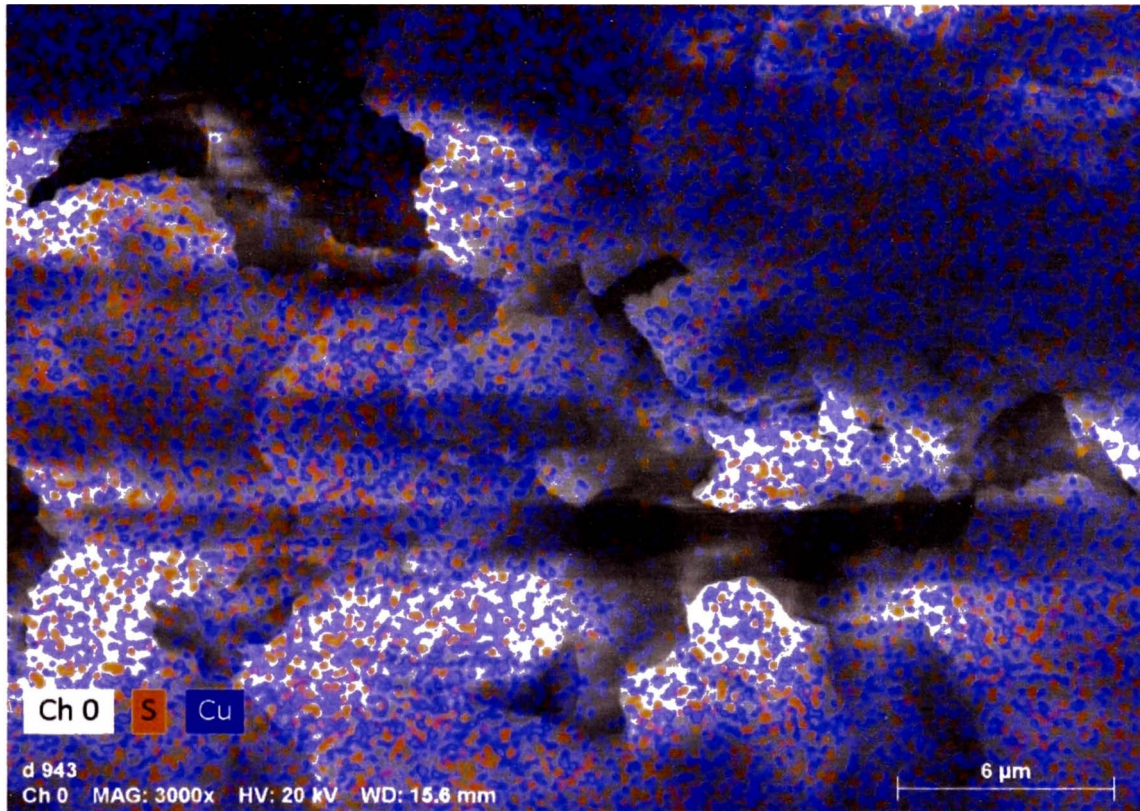


Figura 38. Mapeo químico por EDX de iones cobre y azufre en Xan-Alg₁₃.

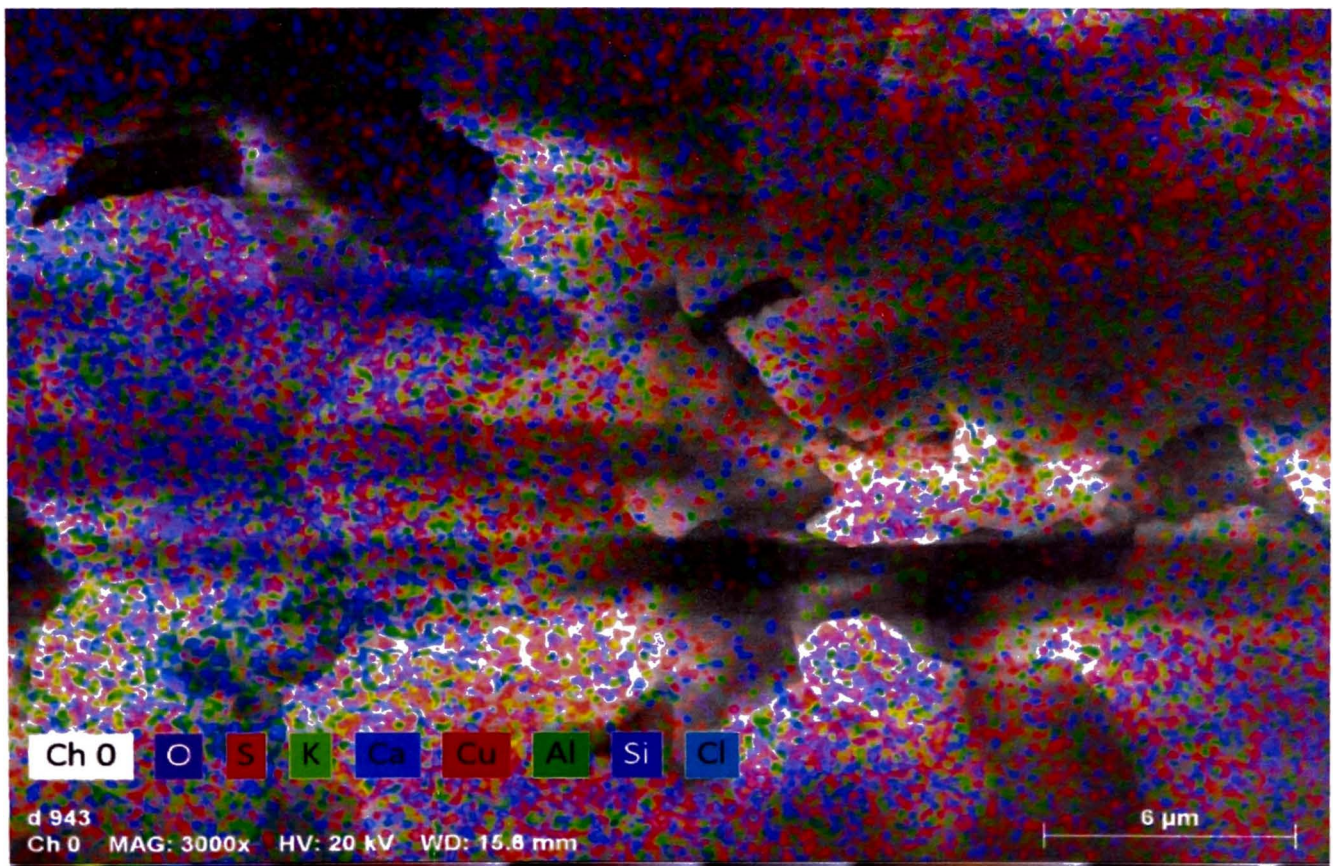


Figura 39. Mapeo químico por EDX de todos los elementos químicos en Xan-Alg₁₃.

CONCLUSIONES

En conclusión, esta tesis demostró que la xantación de alginato es un método capaz de mejorar las propiedades de floculación-quelación hacia los iones Zn(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) y Cu(II) en medio acuoso. Para evaluar la afinidad de los iones metálicos hacia diferentes tipos de alginatos xantados, se estudió el efecto del tiempo de reacción, dosis de CS₂ y efecto del contraíón de la base durante la xantación. En base a los resultados experimentales obtenidos, fue posible concluir lo siguiente:

- La descomposición y cambio de apariencia (inestabilidad) de los alginatos xantados se debió principalmente a que éstos fueron xantados con KOH por prolongados tiempos de reacción. Sin embargo, la cantidad de disulfuro de carbono utilizado como agente quelante no fue un factor determinante en las propiedades de remoción de los MP.
- El tiempo de sedimentación es un factor que influye en el porcentajes de remoción cuando el ion cadmio es analizado en medio acuoso a tiempos de sedimentación inferiores a las 48 horas.
- La xantación de alginato genera una serie de sub-productos; no obstante, la estructura principal en el sistema acuoso está compuesta por oligómeros de alginato.
- La presencia de las bandas asociadas al grupo tiocarbonilo en la región de la huella digital están comprendidas en las frecuencias de vibración de 863-805 cm⁻¹ y 662-600 cm⁻¹, las mismas que demuestran participación activa durante la interacción con los diferentes metales disueltos en el medio acuoso. Más aún, tanto las bandas simétrica como la asimétrica, asociadas al grupo carboxilato, sufrieron desplazamientos producto de la interacción de los MP confirmando su importancia en la quelación de iones metálicos.
- La afinidad de los alginatos xantados hacia los iones plomo, cadmio, níquel, cobre y zinc fue estudiada con los 11 alginatos sintetizados, de los cuales los más selectivos hacia los iones mencionados fueron los Xan-Alg₄, Xan-Alg₁₁, Xan-Alg₅, Xan-Alg₁₃, y Xan-Alg₁, respectivamente.

Referencias Bibliográficas

1. Salem J, Amonkar Y, Maennling N, Lall U, Bonnafous L, Thakkar K. An analysis of Peru: Is water driving mining conflicts? *Resour Policy*. 2018;(July). doi:10.1016/j.resourpol.2018.09.010
2. Tapia A, Cornejo-La Torre M, Santos ES, Arán D, Gallardo A. Improvement of chemical quality of percolated leachates by in situ application of aqueous organic wastes on sulfide mine tailings. *J Environ Manage*. 2019;244(May):154-160. doi:10.1016/j.jenvman.2019.05.040
3. Bech J, Poschenrieder C, Llugany M, et al. Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. *Sci Total Environ*. 1997;203(1):83-91. doi:10.1016/S0048-9697(97)00136-8
4. Skierszkan EK, Mayer KU, Weis D, Beckie RD. Molybdenum and zinc stable isotope variation in mining waste rock drainage and waste rock at the Antamina mine, Peru. *Sci Total Environ*. 2016;550(2016):103-113. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.01.053
5. Kahhat R, Parodi E, Larrea-Gallegos G, Mesta C, Vázquez-Rowe I. Environmental impacts of the life cycle of alluvial gold mining in the Peruvian Amazon rainforest. *Sci Total Environ*. 2019;662:940-951. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.01.246
6. Piril M, Cruz GJF, Ainassaari K, Gomez MM, Mat L. Adsorption of As (V), Cd (II) and Pb (II), in Multicomponent Aqueous Systems using Activated Carbons. 2017;(September). doi:10.2175/106143017X14902968254412
7. Cataldo S, Cavallaro G, Gianguzza A, et al. Kinetic and equilibrium study for cadmium and copper removal from aqueous solutions by sorption onto mixed alginate/pectin gel beads. *J Environ Chem Eng*. 2013;1(4):1252-1260. doi:10.1016/j.jece.2013.09.012
8. Futralan CM, Kan CC, Dalida ML, Hsien KJ, Pascua C, Wan MW. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydr Polym*. 2011;83(2):528-536. doi:10.1016/j.carbpol.2010.08.013
9. Monier M, Abdel-Latif DA. Synthesis and characterization of ion-imprinted chelating fibers based on PET for selective removal of Hg²⁺. *Chem Eng J*. 2013;221:452-460. doi:10.1016/j.cej.2013.02.003
10. Pearson RG. Ácidos y bases duros y blandos. *Educación Química* 9[2]. 1997;(1968):112-118.
11. Ma X, Liu X, Anderson DP, Chang PR. Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Food Chem*. 2015;181:133-139. doi:10.1016/j.foodchem.2015.02.089
12. Wang N, Zheng P, Ma X. The modification of carbon materials with carbon disulfide for the removal of Pb²⁺. *Powder Technol*. 2016;301:1-9. doi:10.1016/j.powtec.2016.05.051
13. Ma X, Wang S, Zhong H. Effective production of sodium isobutyl xanthate using carbon disulfide as a solvent : Reaction kinetics , calorimetry and scale-up. *J Clean Prod*. 2018;200:444-453. doi:10.1016/j.jclepro.2018.07.251
14. Shen Y, Nagaraj DR, Farinato R, Somasundaran P. Study of xanthate decomposition in aqueous solutions. *Miner Eng*. 2016;93:10-15. doi:10.1016/j.mineng.2016.04.004
15. Zhang Y, Cao Z, Cao Y, Sun C. FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite , pentlandite and pyrite surfaces. *J Mol Struct*. 2013;1048:434-440. doi:10.1016/j.molstruc.2013.06.015
16. Efrima S, Pradhan N. Xanthates and related compounds as versatile agents in colloid science. *Comptes Rendus Chim*. 2003;6(8-10):1035-1045. doi:10.1016/j.crci.2003.08.002
17. Zeng X, Xu M, Li J. Examining the sustainability of China's nickel supply: 1950–2050. *Resour Conserv Recycl*. 2018;139(August):188-193. doi:10.1016/j.resconrec.2018.08.011
18. Zeng X, Zheng H, Gong R, Eheliyagoda D, Zeng X. Uncovering the evolution of substance flow analysis of nickel in China. *Resour Conserv Recycl*. 2018;135(December 2016):210-215. doi:10.1016/j.resconrec.2017.10.014

19. Nakajima K, Nansai K, Matsubae K, Tomita M, Takayanagi W, Nagasaka T. Global land-use change hidden behind nickel consumption. *Sci Total Environ.* 2017;586:730-737. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.02.049
20. Prophete C, Carlson EA, Li Y, et al. Effects of elevated temperature and nickel pollution on the immune status of Japanese medaka. *Fish Shellfish Immunol.* 2006;21(3):325-334. doi:10.1016/j.fsi.2005.12.009
21. Smith-Sivertsen T, Tchachtchine V, Lund E. Environmental nickel pollution: Does it protect against nickel allergy? *J Am Acad Dermatol.* 2002;46(3):460-462. doi:10.1067/mjd.2002.120443
22. Hasan MK, Shahriar A, Jim KU. Water pollution in Bangladesh and its impact on public health. *Heliyon.* 2019;5(8):e02145. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e02145
23. Solgi E, Parmah J. Analysis and assessment of nickel and chromium pollution in soils around Baghejar Chromite Mine of Sabzevar Ophiolite Belt, Northeastern Iran. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed.* 2015;25(7):2380-2387. doi:10.1016/S1003-6326(15)63853-5
24. Hegazi HA. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC J.* 2013;9(3):276-282. doi:10.1016/j.hbrcj.2013.08.004
25. Wang R, Ng DHL, Liu S. Recovery of nickel ions from wastewater by precipitation approach using silica xerogel. *J Hazard Mater.* 2019;380(April):120826. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120826
26. Martinez Stagnaro SY, Mesquida CD, Stábile FM, Zysler R, Ramos SB, Giaveno A. Recovery and characterization of nickel particles by chemical reduction method from wastes generated in electroless industry. *J Hazard Mater.* 2019;376(May):133-140. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.05.020
27. Salcedo AFM, Ballesteros FC, Vilando AC, Lu MC. Nickel recovery from synthetic Watts bath electroplating wastewater by homogeneous fluidized bed granulation process. *Sep Purif Technol.* 2016;169:128-136. DOI: 10.1016/hseppur.2016.06.010.
28. Zhou J, Liu P, Liu Z, Zhang J, Huang X. Simultaneous recovery of phosphorus with nickel purification in nickel-plating wastewater via Fe/C activated H₂O₂ oxidation. *Chem Eng J.* 2020;381(June 2019):122702. doi:10.1016/j.cej.2019.122702
29. Coman V, Robotin B, Ilea P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resour Conserv Recycl.* 2013;73:229-238. doi:10.1016/j.resconrec.2013.01.019
30. Oladipo AA, Gazi M. Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: Central composite design and artificial neural network modeling. *J Water Process Eng.* 2014:1-11. doi:10.1016/j.jwpe.2014.12.002
31. Vijaya Y, Popuri SR, Boddu VM, Krishnaiah A. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohydr Polym.* 2008;72(2):261-271. doi:10.1016/j.carbpol.2007.08.010
32. Mata YN, Blázquez ML, Ballester A, González F, Mu JA. Biosorption of cadmium , lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. 2009;163:555-562. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.015
33. Vold IMN, Vårum KM, Guibal E, Smidsrød O. Binding of ions to chitosan - Selectivity studies. *Carbohydr Polym.* 2003;54(4):471-477. doi:10.1016/j.carbpol.2003.07.001
34. Shankar P, Gomathi T, Vijayalakshmi K, Sudha PN. Comparative studies on the removal of heavy metals ions onto cross linked chitosan-g-acrylonitrile copolymer. *Int J Biol Macromol.* 2014;67:180-188. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.03.010
35. Abu-Saied MA, Wycisk R, Abbassy MM, et al. Sulfated chitosan/PVA absorbent membrane for removal of copper and nickel ions from aqueous solutions-Fabrication and sorption studies. *Carbohydr Polym.* 2017;165:149-158. doi:10.1016/j.carbpol.2016.12.039
36. Vunain E, Mishra AK, Mamba BB. Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review. *Int J Biol Macromol.* 2016;86:570-586. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005
37. Zeng L, Chen Y, Zhang Q, et al. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by cross-linking chitosan/rectorite nano-hybrid composite microspheres. *Carbohydr Polym.*

- 2015;130:333-343. doi:10.1016/j.carbpol.2015.05.015
38. Guo N, Su S jun, Liao B, Ding S lan, Sun W yi. Preparation and properties of a novel macro porous Ni²⁺-imprinted chitosan foam adsorbents for adsorption of nickel ions from aqueous solution. *Carbohydr Polym.* 2017;165:376-383. doi:10.1016/j.carbpol.2017.02.056
 39. Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions : A review. 2009;167:1-9. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.114
 40. Vani TJS, Reddy NS, Reddy PR, Rao KSVK, Ramkumar J, Reddy AVR. Synthesis , characterization , and metal uptake capacity of a new polyaniline and poly (acrylic acid) grafted sodium alginate / gelatin. *Desalin Water Treat.* 2013;(2014):1-10. doi:10.1080/19443994.2013.846460
 41. R. E. Wing, W. M. Doane, C. R. Russell. Xanthation of Crosslinked Starches. *Journal of Applied Polymers* (1975);19:847-854.
 42. Lv L, Chen N, Feng C, Gao Y, Li M. Xanthate-modified magnetic chitosan/poly (vinyl alcohol) adsorbent: Preparation, characterization, and performance of Pb(II) removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering* (2017);0:1-8. doi:10.1016/j.jtice.2017.06.009
 43. Wang N, Xu X, Li H, Wang Q, Yuan L, Yu H. High performance and prospective application of xanthate-modified thiourea chitosan sponge-combined *Pseudomonas putida* and *Talaromyces amestolkiae* biomass for Pb(II) removal from wastewater. *Bioresour Technol.* 2017;233:58-66. doi:10.1016/j.biortech.2017.02.069
 44. Zhu Y, Hu J, Wang J. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. *J Hazard Mater.* 2012;221-222:155-161. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.026
 45. Sankararamakrishnan N, Sanghi R. Preparation and characterization of a novel xanthated chitosan. *Carbohydr Polym.* (2006);66:160-167. doi:10.1016/j.carbpol.2006.02.035
 46. Chen A, Shang C, Shao J, et al. Carbon disulfide-modified magnetic ion-imprinted chitosan-Fe(III): A novel adsorbent for simultaneous removal of tetracycline and cadmium. *Carbohydr Polym.* 2017;155:19-27. doi:10.1016/j.carbpol.2016.08.038
 47. Wang C, Wang H, Gu G. Ultrasound-assisted xanthation of cellulose from lignocellulosic biomass optimized by response surface methodology for Pb (II) sorption. *Carbohydr Polym.* 2018;182(2017):21-28. doi:10.1016/j.carbpol.2017.11.004
 48. Xia L, Hu YX, Zhang BH. Kinetics and equilibrium adsorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solution using sawdust xanthate modified with ethanediamine. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed.* 2014;24(3):868-875. doi:10.1016/S1003-6326(14)63137-X
 49. Duan J, Lu Q, Chen R, et al. Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu²⁺ ion. *Carbohydr Polym.* 2010;80(2):436-441. doi:10.1016/j.carbpol.2009.11.046
 50. Zhu G, Liu J, Yin J, et al. Functionalized polyacrylamide by xanthate for Cr (VI) removal from aqueous solution. *Chem Eng J.* 2016;288:390-398. doi:10.1016/j.cej.2015.12.043
 51. Cataldo S, Gianguzza A, Pettignano A, Villaescusa I. Mercury(II) removal from aqueous solution by sorption onto alginate, pectate and polygalacturonate calcium gel beads. A kinetic and speciation based equilibrium study. *React Funct Polym.* 2013;73(1):207-217. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.005
 52. Hassan AF, Abdel-Mohsen AM, Elhadidy H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. *Int J Biol Macromol.* 2014;68:125-130. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.04.006
 53. Córdova BM, Venâncio T, Olivera M, Huamani-Palomino RG, Valderrama AC. Xanthation of alginate for heavy metal ions removal. Characterization of xanthate-modified alginates and its metal derivatives. *Int J Biol Macromol.* 2021;169:130-142. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.12.022

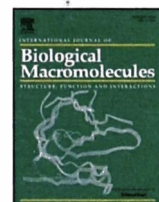
54. Toledo Orozco Z, Veiga M. Locals' attitudes toward artisanal and large-scale mining— A case study of Tambogrande, Peru. *Extr Ind Soc.* 2018;5(2):327-334. doi:10.1016/j.exis.2018.01.002
55. Smith NM. "Our gold is dirty, but we want to improve": Challenges to addressing mercury use in artisanal and small-scale gold mining in Peru. *J Clean Prod.* 2019;222:646-654. doi:10.1016/j.jclepro.2019.03.076
56. Mundial B. Riqueza y Sostenibilidad: Dimensiones Sociales y Ambientales de la Minería en el Perú Unidad de Gestión del País-Perú Desarrollo Ambiental y Social Sostenible Región Latinoamérica y El Caribe. 2005.
57. Astete J, Cáceres W, Gastañaga M del C, et al. Intoxicación por plomo y otros problemas de salud en niños de poblaciones aledañas a relaves mineros. *Rev Peru Med Exp Salud Publica.* 2009;26(1):15-19.
58. Fourest E, Volesky B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environ Sci Technol.* 1996;30(1):277-282. doi:10.1021/es950315s
59. Yang JS, Xie YJ, He W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. *Carbohydr Polym.* 2011;84(1):33-39. doi:10.1016/j.carbpol.2010.11.048
60. Ahmad M, Ahmed S, Swami BL, Ikram S. Ac ce pt cr t. *Carbohydr Polym.* 2015;(li). doi:10.1016/j.carbpol.2015.06.034
61. Berggren R, Molin U, Berthold F, Lennholm H, Lindström M. Alkaline degradation of birch and spruce: Influence of degradation conditions on molecular mass distributions and fibre strength. *Carbohydr Polym.* 2002;51(3):255-264. doi:10.1016/S0144-8617(02)00160-1
62. Knill CJ, Kennedy JF. Degradation of cellulose under alkaline conditions. *Carbohydr Polym.* 2002;51(3):281-300. doi:10.1016/S0144-8617(02)00183-2
63. Sakugawa K, Ikeda A, Takemura A, Ono H. Simplified method for estimation of composition of alginates by FTIR. *J Appl Polym Sci.* 2004;93(3):1372-1377. doi:10.1002/app.20589
64. Correa E, Sletta H, Ellis DI, Hoel S, Ertesvåg H, Ellingsen TE. Rapid reagentless quantification of alginate biosynthesis in *Pseudomonas fluorescens* bacteria mutants using FT-IR spectroscopy coupled to multivariate partial least squares regression. 2012:2591-2599. doi:10.1007/s00216-012-6068-6
65. Davis TA, Volesky B, Mucci A. A Review on Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. 2003;1354(April 2018). doi:10.1016/S0043-1354(03)00293-8
66. Pawar SN, Edgar KJ. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials.* 2012;33(11):3279-3305. doi:10.1016/j.biomaterials.2012.01.007
67. Córdova BM, Jacinto CR, Alarcón H, et al. International Journal of Biological Macromolecules Chemical modification of sodium alginate with thiosemicarbazide for the removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions. *Int J Biol Macromol.* 2018;120:2259-2270. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.08.095
68. Holtan S, Zhang Q, Strand WI, Skjåk-bræk G. Characterization of the Hydrolysis Mechanism of Polyalternating Alginate in Weak Acid and Assignment of the Resulting MG-Oligosaccharides by NMR Spectroscopy and ESI - Mass Spectrometry. 2006:2108-2121.
69. Rico M. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución : una herramienta fundamental en Química y Biología Estructural. 2011;107:46-57.
70. Weller CT, Sciences B, Andrews S. *Carbohydrates Studied by NMR.* 3rd ed. Elsevier Ltd.; 2017. doi:10.1016/B978-0-12-803224-4.00113-8
71. Martínez-gómez F, Mansilla A, Matsuhira B, Matulewicz MC, Troncoso-valenzuela MA. Chiroptical characterization of homopolymeric block fractions in alginates. *Carbohydr Polym.* 2016;146:90-101. doi:10.1016/j.carbpol.2016.03.047
72. Cohen Y, Avram L, Frish L. Analytical Methods Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry : An Old Parameter — New Insights

- Angewandte. 2005;520-554. doi:10.1002/anie.200300637
73. Gomez G, Malinconico M, Laurienzo P. Marine Derived Polysaccharides for Biomedical Applications: Chemical Modification Approaches. 2008;2069-2106. doi:10.3390/molecules13092069
 74. Lo E, Teresa M, Colacio E. Synthesis and characterisation of zinc , cadmium and mercury complexes of benzilbisthiosemicarbazone . Structure of cadmium derivative. 2001;323:130-138.
 75. Isab AA, Wazeer MIM, Ashraf W. Cadmium cyanide complexes with heterocyclic thiones: Solid state and solution NMR studies. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2009;72(1):218-221. doi:10.1016/j.saa.2008.09.007
 76. Barbetta A, Barigelli E, Dentini M. Porous Alginate Hydrogels : Synthetic Methods for Tailoring the Porous Texture. 2009;2328-2337.
 77. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta.* 2008;76(5):965-977. doi:10.1016/j.talanta.2008.05.019
 78. Szabó L, Gerber-Lemaire S, Wandrey C. Strategies to functionalize the anionic biopolymer na-alginate without restricting its polyelectrolyte properties. *Polymers (Basel).* 2020;12(4). doi:10.3390/POLYM12040919
 79. Maia J, Carvalho RA, Coelho JFJ, Simões PN, Gil MH. Insight on the periodate oxidation of dextran and its structural vicissitudes. *Polymer (Guildf).* 2011;52(2):258-265. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.058
 80. Trung T, Aachmann FL, Vårum KM. Kinetics of de- N -acetylation of the chitin disaccharide in aqueous sodium hydroxide solution. *Carbohydr Res.* 2012;352:82-87. doi:10.1016/j.carres.2012.01.028
 81. Davis TA, Ramirez M, Mucci A, Larsen B. Extraction , isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp . 2004:275-284.
 82. Sletmoen M, Draget KI, Stokke BT. Alginate Oligoguluronates as a Tool for Tailoring Properties of Ca-Alginate Gels. 2010:345-353. doi:10.1002/masy.201050541
 83. Heyraud A, Gey C, Leonard C, Rochas C, Girond S, Kloareg B. NMR spectroscopy analysis of oligoguluronates and oligomannuronates prepared by acid or enzymatic hydrolysis of homopolymeric blocks of alginic acid. Application to the determination of the substrate specificity of *Halotia tuberculata* alginate lyase. *Carbohydr Res.* 1996;289:11-23. doi:10.1016/0008-6215(96)00060-2
 84. Inoue A, Nishiyama R, Ojima T. The alginate lyases FIAlyA , FIAlyB , FIAlyC , and FIAlex from *Flavobacterium* sp . UMI-01 have distinct roles in the complete degradation of alginate. *ALGAL.* 2016;19:355-362. doi:10.1016/j.algal.2016.03.008
 85. Nmr R, Spectroscopy V, Jensen HM, Larsen FH. Chapter 22 Characterization of Alginates by Nuclear Magnetic. 1308. doi:10.1007/978-1-4939-2684-8
 86. Wang D, Aarstad OA, Li J, et al. Preparation of 4-deoxy-L-erythro-5-hexoseulose uronic acid (DEH) and guluronic acid-rich alginate using a unique exo-alginate lyase from *Thalassotalea crassostreae* Preparation of 4-deoxy- L -erythro-5-hexoseulose uronic acid (DEH) and guluronic acid-r. 2018. doi:10.1021/acs.jafc.7b05751
 87. Cheung YC, Yin J, Wu JY. Effect of polysaccharide chain conformation on ultrasonic degradation of curdlan in alkaline solution. *Carbohydr Polym.* 2018;195(April):298-302. doi:10.1016/j.carbpol.2018.04.118
 88. Testova L, Nieminen K, Penttilä PA, Serimaa R, Potthast A, Sixta H. Cellulose degradation in alkaline media upon acidic pretreatment and stabilisation. *Carbohydr Polym.* 2014;100:185-194. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.093
 89. Leal D, Borggraeve W De, Encinas M V, Matsuhiro B, Müller R. Preparation and characterization of hydrogels based on homopolymeric fractions of sodium alginate and PNIPAAm. *Carbohydr Polym.* 2013;92(1):157-166. doi:10.1016/j.carbpol.2012.09.031
 90. Kara YS. ¹³C NMR substituent-induced chemical shifts in 4-(substituted phenyl)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5(4H)-ones (thiones). *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2015;149:920-927. doi:10.1016/j.saa.2015.04.081

91. Wazeer MIM, Isab AA, Fettouhi M. New cadmium chloride complexes with imidazolidine-2-thione and its derivatives: X-ray structures, solid state and solution NMR and antimicrobial activity studies. *Polyhedron*. 2007;26(8):1725-1730. doi:10.1016/j.poly.2006.12.022
92. Oliver AS, Jofri A, Thomas DS, Vittorio O, Kavallaris M, Boyer C. Tuneable Catechin Functionalisation of Carbohydrate polymers. *Carbohydr Polym*. 2017. doi:10.1016/j.carbpol.2017.04.032
93. Liebeskind L, Jewell C. The chemistry of η . *J Organomet Chem*. 1985;285:305-319.
94. González AG, Pokrovsky OS. Metal adsorption on mosses: Toward a universal adsorption model. *J Colloid Interface Sci*. 2014;415:169-178. doi:10.1016/j.jcis.2013.10.028
95. Akai NOT. Adsorption Behavior of Heavy Metals on Biomaterials. 2004;(li):5606-5611.
96. Lee H, Kim D, Kim J, et al. As(III) and As(V) removal from the aqueous phase via adsorption onto acid mine drainage sludge (AMDS) alginate beads and goethite alginate beads. *J Hazard Mater*. 2015;292:146-154. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.03.026
97. Banerjee A, Sarkar P, Banerjee S. Application of statistical design of experiments for optimization of As (V) biosorption by immobilized bacterial biomass. *Ecol Eng*. 2016;86:13-23. doi:10.1016/j.ecoleng.2015.10.015
98. Zhang W, Deng Q, He Q, et al. A facile synthesis of core-shell/bead-like poly (vinyl alcohol)/alginate@PAM with good adsorption capacity, high adaptability and stability towards Cu(II) removal. *Chem Eng J*. 2018;351(March):462-472. doi:10.1016/j.cej.2018.06.129
99. Sadeghi M, Zabardasti A, Farhadi S, Yekta S, Mirzaei D. Immobilization of Cr-MIL-101 over the NiO/13X zeolite nanocomposite towards ultrasound-assisted destruction of organic dyes in aqueous media. *J Water Process Eng*. 2019;32(September):100946. doi:10.1016/j.jwpe.2019.100946
100. Papageorgiou SK, Kouvelos EP, Favvas EP, Sapalidis AA, Romanos GE, Katsaros FK. Metal – carboxylate interactions in metal – alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. *Carbohydr Res*. 2010;345(4):469-473. doi:10.1016/j.carres.2009.12.010
101. Johnson AL, Hill MS, Kociok-köhn G, Molloy KC, Sudlow AL. The first crystallographically-characterised Cu (II) xanthate. 2014;49:8-11. doi:10.1016/j.inoche.2014.09.003
102. El-Gammal OA, Abu El-Reash GM, El-Gamil MM. Structural, spectral, pH-metric and biological studies on mercury (II), cadmium (II) and binuclear zinc (II) complexes of NS donor thiosemicarbazide ligand. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*. 2014;123:59-70. doi:10.1016/j.saa.2013.12.034
103. Salomonsen T, Max H, Hofmann F, Steuernagel S. Direct quantification of M / G ratio from ^{13}C CP-MAS NMR spectra of alginate powders by multivariate curve resolution. 2014;344(2009):2014-2022. doi:10.1016/j.carres.2009.06.025
104. Yun Yang B, Montgomery R. Alkaline degradation of glucose: Effect of initial concentration of reactants. *Carbohydr Res*. 1996;280(1):27-45. doi:10.1016/0008-6215(95)00294-4
105. Pettignano A, Tanchoux N, Cacciaguerra T, et al. Sodium and acidic alginate foams with hierarchical porosity : Preparation , characterization and efficiency as a dye adsorbent. *Carbohydr Polym*. 2017;178(September):78-85. doi:10.1016/j.carbpol.2017.09.022

Anexos

Los artículos de esta tesis se publicaron en el *International Journal of Biological Macromolecules*, revista editada por ELSEVIER, cuyo factor de impacto a la fecha de impresión de esta tesis es de 6.95 (IF = 6.95).



Xanthation of alginate for heavy metal ions removal. Characterization of xanthate-modified alginates and its metal derivatives

Bryan M. Córdova^{a,*}, Tiago Venâncio^b, Michael Olivera^c, Ronny G. Huamani-Palomino^a, A.C. Valderrama^{a,*}

^a Laboratorio de Investigación en Biopolímeros y Metalofármacos, Facultad de Ciencias, Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Peru

^b Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo CP 676. 13565-905 São Carlos, São Paulo, Brazil

^c Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Peru

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 November 2020

Received in revised form 2 December 2020

Accepted 3 December 2020

Available online 7 December 2020

Keywords:

Alginate

Xanthation

Carbon disulfide

Heavy metals

Chemical modification

ABSTRACT

Xanthates are widely used in mining industry as collectors for its high affinity towards metal sulfides and precious metal ores. The possibility of using alginate for xanthation has not been explored yet despite the feasibility by the presence of hydroxyl groups alongside the polymeric chains. Therefore, this work aims to evaluate the alginate as a matrix for xanthation and its application on heavy metal ions removal. In order to obtain green materials, important parameters were explored such as the effect of reaction time (4–12h), type of base (NaOH/KOH) and amount of carbon disulfide (2–10%v/v). Xanthated alginates were analyzed by NMR techniques and evidence of β -elimination was detected at 5.45 ppm. Furthermore, the presence of S element was confirmed by EDS mapping technique, while XRD showed a semi-crystalline structure. On the other hand, the chemical shifts of δ (C=S) and ν (C=S) bands were found around 863–805 cm^{-1} and 662–602 cm^{-1} respectively. Also, a shoulder at 182 ppm is appreciated by NMR in solid state attributed to C=S group. According to FESEM analyses, morphology of xanthated alginates is affected by interaction with heavy metal ions. Finally, suitable materials for the removal of heavy metal ions were established at optimum pH values.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Currently, (under)developed countries are suffering negative impacts on the environment and public health principally by pollution of water resources [1]. In Peru, industrial wastewaters containing toxic heavy metals (HM) [2–5] are causing detrimental effects on water quality of different type of ecosystems. Due to the limited water resources and low quality of potable water [6], the presence of HM in environment is of major concern. HM can cause health hazards, especially lead, zinc [7], cadmium as well as nickel and copper [8]. Addressing this problem, a number of works have been published using biopolymers such as chitosan [9], pectin [10], cellulose [11] and so on [12,13]. Among them, the alginate, an unbranched polysaccharide consisting of 1,4-linked β -D-mannuronic (M) acid and α -L-guluronic (G) acid monomers forming regions of M-blocks (MM), G-blocks (GG) or alternating structures (MG), has emerged as an option for its capacity to chelate divalent cations to induce gel formation [14]. This capacity is influenced by the block composition since rich G-block alginates are of great interest for purification of drinking water [15] and for its application in the removal of cationic/anionic contaminants in the form of beads [16]. In general,

the interaction of alginate with HM depends on several factors like the temperature, ionic strength, coexisting ions, etc. All of these are key factors that have been studied by several groups in order to have a better understanding about the affinity of materials towards HM. In that sense, the mechanism of heavy metal complexation of alginate towards lead and cadmium ions through carboxylate groups has been confirmed [17]. In case of chitosan for example, amino groups have shown to play an important role for the strong affinity (in the following order) towards copper, zinc, cadmium and nickel ions respectively [18]. Whereas other work [19] based on FT-IR analysis reached the next conclusion: interactions with HM occur by the presence of carboxylate groups through bidentate bridging coordination in M-block regions of alginate. All these approaches were performed aiming to evaluate the sorption conditions between unmodified biopolymers and HM in aqueous medium. Therefore, in order to improve chemical and/or physical interactions towards HM, the chemical modification arises as a tool [20] for enhancing flocculating properties, mechanical strength, thermal stability and functionality of polysaccharides [21]. To the best of our knowledge, xanthation of alginate have not yet been explored although several approaches using other biopolymers have been assessed as xanthate-modified chitosan [22], sawdust xanthate-ethanediamine [23], lignocellulosic biomass [24], konjac glucomannan-xanthate [25] and also insoluble starch xanthate [26]. Xanthation requires strong alkaline conditions to achieve the formation of xanthate groups in the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: bcordovav@uni.pe (B.M. Córdova), ana.valderrama@uni.edu.pe (A.C. Valderrama).

backbone of polysaccharides. Consequently, this process is usually accompanied by degradation resulting in the diminution of molecular weight owing to the scission of glycosidic bonds and peeling mechanisms [27]. Hence, it is imperative to explore the effect of the base during xanthation since alkaline earth metals as counterion result in a higher weight loss by peeling reactions [28]. This phenomenon might be a drawback because the objective of xanthating alginate is basically improving its flocculating properties rather than hydrolysing the polymeric chains. In general, xanthation is an attractive route for enhancing HM interactions when raw materials are hydroxyl bearing polymers due to the affinity of xanthate or sulphur containing groups towards a specific metal ion by the so-called Pearson's law or Hard and Soft Acid and Base theory [29]. Based on this, our research has explored the possibility of xanthating alginate through the attaching of CS₂ at C-2/C-3 via hydroxyl groups. A few hypotheses regarding this topic are discussed in the literature from a structural point of view with some biopolymers. For instance, some authors argued that xanthation of chitosan occurs at C-6 [30], while other researchers confirmed the presence of xanthate group attached to cellulose by using XPS analysis [24]. Based on this previous results, the present paper aims to explore the xanthation of alginate for further application in the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. For a better comprehension, this work is divided into four sections: 1) xanthation of alginate according to a symmetric model, 2) analysis of xanthate-modified alginates by NMR in liquid-state, 3) application of xanthate-modified alginates for heavy metal ions removal and 4) characterization of xanthate-modified alginates and its metal derivatives by several techniques such as FT-IR, FESEM/EDS, DRX and solid-state NMR.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Commercial grade sodium alginate was procured from Sigma-Aldrich as well as zinc sulphate [Zn(SO₄)·7H₂O]. The molecular weight of alginate is 110 kDa (Fig. S1) with a M/G ratio of 1.51. Carbon disulfide [CS₂] was purchased from Panreac whereas sodium hydroxide [NaOH], lead nitrate [Pb(NO₃)₂], cadmium nitrate tetrahydrate [Cd(NO₃)₂·4H₂O] and copper chloride dihydrate [CuCl₂·2H₂O] were from Merck Co. The salt of nickel [Ni(NO₃)₂·6H₂O] was supplied by Mallinckrodt Baker Inc. The isopropyl alcohol and nitric acid were the only reagents of technical grade used during experiments. Besides, sorption analyses were carried out at room temperature, 100 rpm and shaking time of 12 h. All solutions (100 mg L⁻¹) were prepared by dissolving accurately the respective amount of salt in deionized water.

2.2. Xanthation of alginate

The xanthation process was conducted by varying the amount of carbon disulfide (2–10% v/v), reaction time (4–12 h) and the type of counterion provided by the base (Na⁺ / K⁺) in a 2.5% (w/v) solution of alginate. It has not yet been established whether xanthation occurs preferably on MM, GG or MG blocks. However, our experiments showed that gel beads in CaCl₂ solution can be obtained, being this fact a strong evidence that GG regions were not affected irreversibly as usually occurs with other type of chemical reactions owing to ring opening (i.e., sodium periodate oxidation). Moreover, the unchanged position of a few peaks attributed to G units was another clue obtained by solid-state NMR that xanthation might occur preferably in MM blocks (Section 3.4.2). With this findings we consider that alginate xanthation is taking place as depicted in Fig. 1, where is represented the chemical modification of alginate through xanthation.

In order to show a successful model for evaluating crucial parameters during xanthation, a symmetrical design with a total of 15 experiments were conducted in which α -values were also incorporated [31]

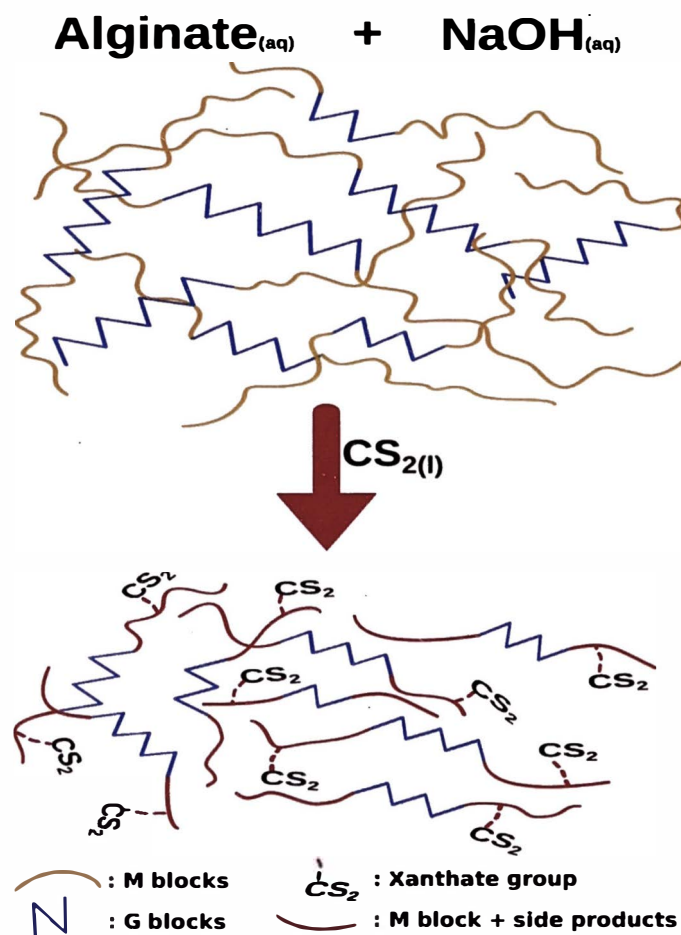


Fig. 1. Xanthation of alginate using NaOH.

Table 1

Symmetrical design of alginate xanthation and HM affinity of promising materials in aqueous medium (n: number of experiment).

Xan-Alg _n	X ₁ (Base)	X ₂ (%v/v)	X ₃ (h)	HM/ removal percentage
Xan-Alg ₁	NaOH	2	4	Zn(II)/24.3%
Xan-Alg ₂	KOH	2	4	
Xan-Alg ₃	NaOH	10	4	
Xan-Alg ₄	KOH	10	4	Pb(II)/61.5%
Xan-Alg ₅	NaOH	2	12	Ni(II)/18.0%
Xan-Alg ₆	KOH	2	12	UNSTABLE
Xan-Alg ₇	NaOH	10	12	
Xan-Alg ₈	KOH	10	12	UNSTABLE
Xan-Alg ₉	0.16 NaOH:1.84KOH	6	8	
Xan-Alg ₁₀	1.84NaOH:0.16KOH	6	8	
Xan-Alg ₁₁	NaOH:KOH	0.73	8	Cd(II)/38.5%
Xan-Alg ₁₂	NaOH:KOH	12.72	8	
Xan-Alg ₁₃	NaOH:KOH	6	1.27	Cu(II)/42.2% ^a
Xan-Alg ₁₄	NaOH:KOH	6	14.72	UNSTABLE
Xan-Alg ₁₅	NaOH:KOH	6	8	UNSTABLE

^a The 42.2% was established at pH 6, 100 rpm and 12 h. The data is not shown.

as shown Table 1. Due to the non-possibility of assigning the counterions with α -values, the ratio of NaOH/KOH employed for these approaches were 0.16:1.84 and 1.84:0.16 as can be appreciated in experiments 9 and 10 (Xan-Alg₉ and Xan-Alg₁₀), respectively. With regard to the procedure, in this paper is described a protocol inspired by the work of Zhu et al., [32] with some modifications. In our methodology after mixing same amounts of alginate and base at 1:1 ratio, variable amounts of carbon disulfide are employed. For example, if 2.5% (w/v)

sodium alginate solution is prepared in 100 mL of water, approximately 2.5 g of base is required after complete alginate dissolution. The alkaline solution ought to be stirring for 20–30 min in a well-ventilated fume hood before and after the addition of variable amounts of carbon disulfide as this reagent is very volatile and highly flammable [33]. Next, the reaction is left stirring at different times according to the symmetrical design; different colors can be appreciated depending on xanthation conditions as shown in Fig. S2(a). We opted for comparing possible changes in the alginate structure because there is not enough evidence concerning the attaching of carbon disulfide to the alginate backbone through hydroxyl groups. Yellow and orange solids are observed in Fig. S2(b) which were obtained by precipitation with isopropyl alcohol (1:1, v/v). Finally, all these products were rinsed thoroughly to remove the remaining isopropyl alcohol before freeze-dried for 24 h. If samples are not correctly rinsed with deionized water, alcoholic vapours may cause corrosion and damage to the inside of the pump mechanism. After lyophilization, xanthate-modified alginates were milled and kept at room temperature in glass vials. One of the main attributes of these materials is the good stability that was evidenced after 2 years of storage under standard laboratory conditions, as was reported similarly with dithiocarbamate-modified cellulose-based sorbents [34].

2.3. Instrumentation

Fourier-transform infrared spectra (FT-IR) were recorded by KBr method in the range of 4000–400 cm^{-1} using a Shimadzu IR Prestige 21 spectrophotometer. The total sulphur content of Xan-Alg₁ and Xan-Alg₁₃ were performed on a LECO 628S equipment. The XRD patterns were recorded using an X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance) whereas morphological characterization was carried out by field emission scanning electron microscopy (FESEM, HITACHI-SU 8239) and energy dispersive spectroscopy (EDS, XFlash FlatQUAD). Solution and solid-state NMR analyses were conducted in a Bruker Avance III-400 equipment, operating at a 9.4 T magnetic field (ν (¹H) = 400 MHz) at 295 K. The solid state samples were packed into a 4 mm zirconia rotor using a Kel-F cap to close it. The rotor packed was spun at 5 kHz. The ¹³C resonance frequency was 100.57 MHz. All the experiments were collected by using a cross polarization under magic angle spinning with total sideband suppression (CP-MAS-TOSS). ¹³C 90 degree pulse was set to 5 μs , the recycle delay was 3 s and the contact time during cross polarization period (CP) was 2 ms. High-power decoupling field was set to 83.3 kHz (P90(¹H) = 3 μs) and adamantane was used as external reference for ¹³C chemical shift calibration (38.5 ppm for CH₂ resonance). For ¹H-NMR analysis, all samples were dissolved in D₂O and the solution transferred to a 5 mm NMR tube. The experiments were done under suppression of water signal at 4.70 ppm, using composite pulses. These experiments were recorded with 8 scans separated by 1 s of recycle delay, during which water suppression was done. The acquisition time was 5.45 s as a result of 64 k data points collected in a spectral window of 15 ppm. ¹³C solution NMR were collected in a Bruker Avance III 400 using a 5 mm probehead, using a fully proton decoupled ¹³C acquisition with 20 k scans separated by 100 ms of recycle delay. The acquisition time was 700 ms, resulting from the collection of 32 k data points in a 230 ppm spectral window. Flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer Analyst 200) was used to determine the heavy metal ion concentrations without any filtration, after 12 h of shaking time followed by an appropriate settling time.

2.4. Interaction of xanthated alginates with HM

The aim of this research was to extend current knowledge regarding xanthation of alginate and its interaction with HM in aqueous solutions. Therefore, a series of batch experiments containing HM were prepared by dissolving the corresponding salts in deionized water. The pH was adjusted in the range of 3–8 by adding HNO₃ (1% v/v) or NaOH (0.05 mol L⁻¹). All experiments were performed at room temperature

(20 ± 2 °C) in 50 mL plastic tubes containing 100 mg L⁻¹ of HM solutions. To investigate the dosage effect, different amounts of some xanthated alginates were varied from 10 to 50 mg and added to 50 mL of single HM solutions (100 mg L⁻¹). After shaking for 12 h, the removal percentage was calculated using Eq.(1) after 12 h of settling time:

$$\text{Removal percentage (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Where C₀ is the initial concentration (mg L⁻¹) and C_f is the equilibrium concentration (mg L⁻¹) of heavy metal ions in aqueous solutions.

3. Results and discussion

3.1. Effect of parameters on alginate xanthation

The solubility of alginate in water depends on the pH and counterions of carboxyl groups [35]. This property can be affected in case of the chelating agent behaves as a crosslinker (in some extent), restricting in this way the mobility of the biopolymeric chains by inter/intra molecular forces becoming the hydration more difficult. Our findings would suggest that potassium ions promote the low stability of the obtained products as Xan-Alg₆, Xan-Alg₈, Xan-Alg₁₄ and Xan-Alg₁₅. In all cases, the high exposure to carbon disulfide (except Xan-Alg₆) as well as potassium ions were probably key factors that may induced degradation of these materials (non-reproducible). The storage stability of xanthate-modified alginates is important to prevent degradation and principally to keep intact the sorption properties because they could be affected negatively if xanthated alginates tend to degrade at ambient conditions [36].

Apparently, xanthation using sodium hydroxide leads to the formation of more stable xanthate-modified alginates towards HM ions removal. Although the stability of xanthated products is associated to the existence of alkaline-earth cations in alginate chains as occurs with starch [36], Xan-Alg₇ showed very good storage stability probably because this material was xanthated by combining high quantities of carbon disulfide (10% v/v) in the presence of sodium ions. Additionally, the reaction time was explored since previous studies have indicated that 16 h is the more convenient time during xanthation process, even though the effectiveness towards the removal of HM is the same as 4 h [36]. Surprisingly, our results showed that the affinity of Xan-Alg₁ and Xan-Alg₁₃ towards zinc and copper ions reached a removal percentages of 24.3% and 42.2% in spite of being xanthated for 4 h and 75 min respectively. Besides, when xanthation was carried out for 8 and 12 h, binding affinity of cadmium and nickel ions were achieved using Xan-Alg₁₁ and Xan-Alg₅. Both materials were prepared employing carbon disulfide at 0.73% v/v and 2.0% v/v respectively. The hygroscopic nature and physical appearance of alginate post xanthation is the typical of sulphur containing compounds with characteristic light-yellow, orange yellow or orange brown colors (Fig. S3).

3.2. Characterization of xanthate-modified alginates

3.2.1. Analysis by ¹H NMR spectroscopy

The ¹H NMR spectroscopy is a technique that has been used to determine mechanisms and to elucidate structural changes in biomaterials after chemical modification [37,38], as well as the sequence of diads and triads in oligosaccharides [39]. It is still uncertain whether xanthation of alginate can be achieved since the regioselectivity of the chelating agent for hydroxyl moieties at C-2/C-3 has not been established yet. Therefore, this work aims to provide some clues about the possibility of attaching CS₂ to the alginate backbone. It must be mentioned that previously was stated that xanthation on cellulose is kinetically preferred at C-2 but after some time the number of xanthate groups at this position decreased together with a simultaneous increase of the number of

substituents at C-3 and C-6. [40]. Also, in the above-mentioned work is described in detail a fast method by ^1H NMR which deals with the stabilization of cellulose xanthate samples with 4-methylbezyI bromide prior analysis of distribution of xanthate groups. On the other hand, in this approach liquid-state NMR was used to explore possible changes in xanthate-modified alginates despite the presence of side products that may overlap signals produced by xanthation. All experiments were recorded at 25°C and was not necessary to increase the temperature as is normally performed with alginates. This fact could be explained taking into account that the average chain length decreased drastically producing alginate oligomers and miscellaneous compounds as side products due to alkaline degradation [41]. In Fig. 2 is depicted the 1D proton NMR spectra of the whole set of xanthated alginates revealing a group of signals in the region of 2.90–1.80 ppm which are not characteristic of alginates. These unusual peaks (Fig. S4) are evidencing side products owing to xanthation and may be attributed to saturated alkyl chains. Alginate degradation often generates complex signal patterns in the pyranose ring region probably by the effect of oligouronides [42]. In the anomeric region, at around 5.07 ppm and 4.63 ppm are not well defined the peaks corresponding to G-1 and GG-5 respectively. These peaks are only appreciated in Xan-Alg₁, Xan-Alg₃ and Xan-Alg₇, xanthate-modified alginates in which KOH was employed as base. In these cases, G-blocks are still being part of the alginate backbone in spite of the strong starting material depolymerization. We believe that degradation occurs predominantly in MM-blocks or/and probably MG-block rather than GG-blocks, similar to the enzymatic degradation with FlAlyB lyase [43]. This hypothesis can be reinforced taking into account that commercial alginate is rich in mannuronic acid content with a M/G ratio of 1.51 (Fig. S5), calculated previous depolymerization according to the literature [44]. In general words, alkaline degradation of alginate generates the hydrolysis of glycosidic bonds between two uronic acids by β -elimination to lead oligoalginates. Likewise, when alginate is subjected to strong alkaline environments, the kinetics of proton abstraction is fast enough to prevent a depolymerization of biopolymeric chains [45]. It must be emphasized that no resonances were detected around 5.9–5.7 ppm, the corresponding region assigned to the H-4 proton of the 4,5-unsaturated residues associated to β -elimination mechanism [46]. However, the spectrum of Xan-Alg₁₃ is the only in which can be observed a peak at 5.45 ppm, being this fact an evidence that probably a β -elimination mechanism is taking place in the first eighty minutes. In this regard, reducing ends of highly

hydrolysed β -glucans were reported at ≈ 5.24 ppm [47]. The particular behaviour of Xan-Alg₁₃ in relation to the other ten xanthated alginates is quite interesting because this material was xanthated for only 75 min. Based on this result, our explanation to this fact deals with the prevalent mechanism of degradation in alkali, the so-called peeling or end-wise degradation [28]. We believe that owing to xanthation, short-chain material could be detached from the reducing end of alginate chains generating weight loss in some extent during the first few minutes. As a result, considerable amounts of side products in the form of small molecules like monosaccharides or disaccharides [48] could be produced by the already degraded alginate. Hence, no clear evidence of β -elimination can be appreciated in Fig. 2 since all xanthated alginates apart from Xan-Alg₁₃ were xanthated for 4 h or more. Indeed, probably side products are produced during xanthation and impurities might be present as free oligosaccharides or as terminal part in larger chains [47]. These small compounds, which were released due to xanthation conditions could be loaded onto the alginate generating unusual signals in the upfield region. To have a better understanding of this process is imperative to study in detail the kinetics of alginate degradation using control samples (alginate without CS₂).

3.2.2. Analysis by ^{13}C NMR spectroscopy

The analysis by ^{13}C NMR spectroscopy shown in Fig. 3 displays a particular region in the range of 43–38 ppm associated to the alkyl groups originated from the side products. This result is in agreement with the ^1H NMR assumptions related to the presence of small molecules adhered to oligoalginates since no purification by extensive dialysis was conducted after xanthation. Similar peaks were reported when N-isopropylacrylamide was attached to the alginate via grafting [49]. Another option could be the presence of CH₂-S- and CH-S- moieties which can be found between 30 and 25 ppm [50]. The signals consisting of pyranose (81–63 ppm), anomeric (101–99 ppm) and the carboxyl carbon (180–172 ppm) show a very complex pattern becoming extremely difficult to unequivocally assign the peaks by the degradation, especially in the anomeric region [42]. For instance, the presence of a few peaks related to carboxyl/ketone carbons are evidenced in the region of 182–175 ppm [49], which might be produced by aerobic or oxidative alkaline degradation. This kind of mechanism is non-specific and promotes the formation of carbonyl-containing groups in oxidized cellulose usually by chain scission [28]. It is possible that this mechanism also occurs with alginate since the characteristic peak of non-reacted

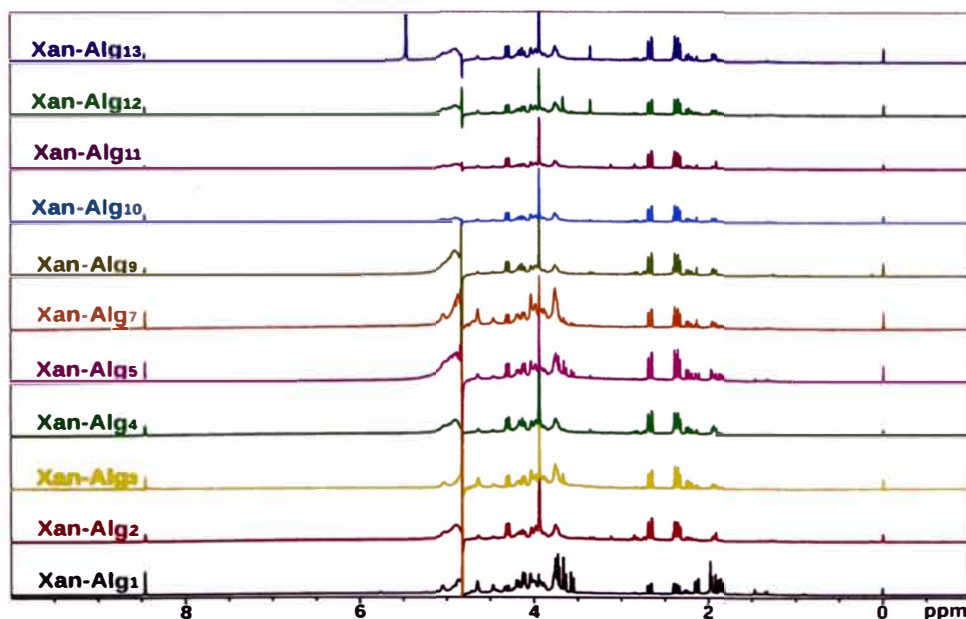


Fig. 2. ^1H NMR spectra of xanthate-modified alginates.

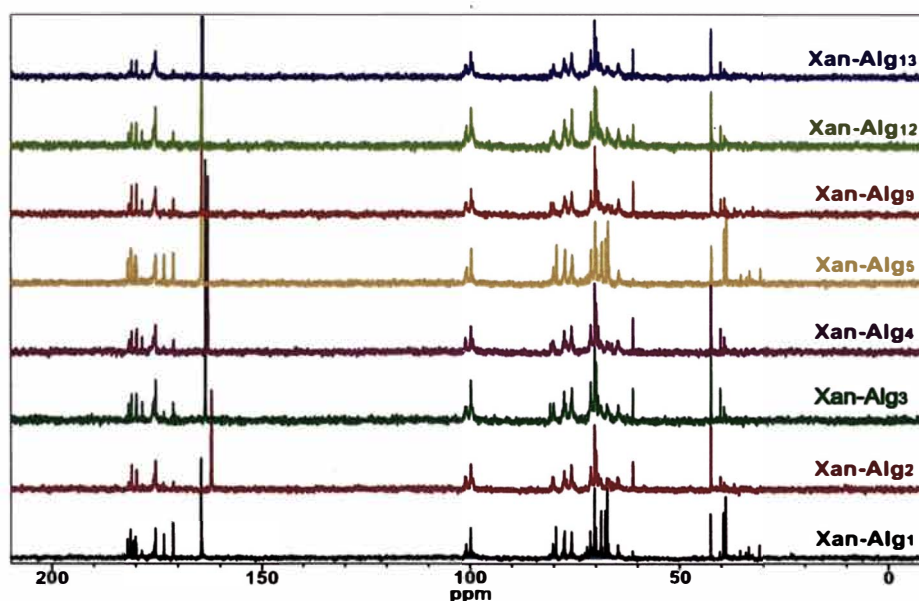


Fig. 3. ^{13}C NMR spectra of xanthate-modified alginates.

carbon disulfide is around 165–162 ppm. Furthermore, in the region of 183–178 ppm (Fig. S6) some signals associated to $\text{C}=\text{S}$ moieties can be appreciated; these are often shifted downfield depending on its chemical environment and mobility of the chains in a certain type of solvent. In several works have been informed using liquid-state NMR [51] that thiocarbonyl groups from oxadiazole rings can be found at ≈ 186 ppm, whereas the same group was detected in the range of 183–172 ppm by using solid-state ^{13}C NMR [52]. In a similar way, the anomeric region shows until 4 characteristic peaks corresponding to G-1 and M-1 [53]. In this case, a peak at 99.8 ppm is clearly appreciated while another at 101.0 ppm is practically imperceptible. Finally, it is noteworthy the presence of a defining peak at 61.2 ppm which is not characteristic of the pyranose sugar ring of alginate.

3.3. Sorption experiments with heavy metal ions

The pH is one of the most important factors during interaction of HM with biopolymers. Selecting an optimum pH can be minimized the hydrolysis of the metal under investigation and/or to favor the formation of stable metal-biopolymer complex [54]. The capability of forming different types of materials depends on the interactions between HM and xanthated alginates. Among these, the alginate has an important property related to the capability of forming gels which is strongly influenced by its polymeric/oligomeric block distribution [55]. We have found experimentally that gel formation of nickel ions occur when Xan-Alg₅ is used at pH 6, whereas non-stable gels are observed below pH 3. Based on this finding, the potentiability of Xan-Alg₅ for application in the recovery of nickel ions will be addressed in further studies. On the other hand, a two-dimensional sheet material formed by the interaction of Xan-Alg₂ with cadmium ions (at pH 7) was obtained after lyophilization. This product could be tested and evaluated as a substrate for possible applications in new areas because is well-known that divalent ions improve flame retardant properties of materials derived from biopolymers [56]. Therefore, to evaluate the effect of pH during batch sorption experiments, pH 4 and pH 6 were selected for copper (data not shown), nickel and zinc ions according to the literature [57–59]. Furthermore, our previous investigations have revealed that acid conditions are suitable for promoting lead interactions with modified alginates [60], while neutral pH is the best condition for studying the interactions with cadmium ions [61].

As can be appreciated in Fig. 4a, Xan-Alg₅ exhibited the highest affinity towards nickel ions at pH 6, followed by Xan-Alg₁ which is the best at pH 4. While in Fig. 4b is observed that interactions between zinc ions and xanthate-modified alginates at pH 4 were practically constant in the removal percentage range of 16–19.5%. At pH 6, a slightly increment can be observed using Xan-Alg₁₀ followed by Xan-Alg₁₂ and Xan-Alg₁. Based on these results, we consider that Xan-Alg₅ as well as Xan-Alg₁ are optimum materials for possible applications in the removal of nickel and zinc ions respectively (see Table 1). The election of Xan-Alg₁ deals with avoiding large quantities of carbon disulfide (as is required for Xan-Alg₁₀ and Xan-Alg₁₂) according to the new tendencies on chemical modification of bio-based materials [62]. In Fig. 4c is deduced that Xan-Alg₄ and Xan-Alg₁₁ have similar chemical properties because of its close affinity towards lead and cadmium ions independently. Hence, Xan-Alg₄ could be consider as a potential flocculating agent for the removal of lead ions (Table 1). In the same manner, due to the good performance of many xanthated alginates during bach experiments with cadmium ions, the three highest removal percentages were evaluated at 250 mg L^{-1} being Xan-Alg₁₁ the optimum at this condition, as is illustrated in Fig. S7. These results widen our knowledge about the interaction of HM in aqueous solutions with modified alginates obtained by xanthation. The correlation between xanthate-modified alginates and HM can be described as follows:

- The interaction of lead ions with xanthated alginates is favoured when KOH is employed in the xanthation step.
- The best results on the removal of cadmium ions were achieved using small quantities of carbon disulfide.
- Gel-forming ability of nickel ions with xanthated alginates were enhanced when minor quantities of carbon disulfide were employed in the presence of sodium ions during xanthation.
- Xanthated alginates showed an interesting capability of stabilizing copper ions in slightly basic conditions preventing the formation of copper oxide (Fig. S8).
- In general, the interaction of xanthated alginates towards a specific metal ion depends on the reaction time and the amount of carbon disulfide utilized during xanthation. However, the mix of NaOH and KOH played a crucial role for improving the affinity towards cadmium and copper ions.

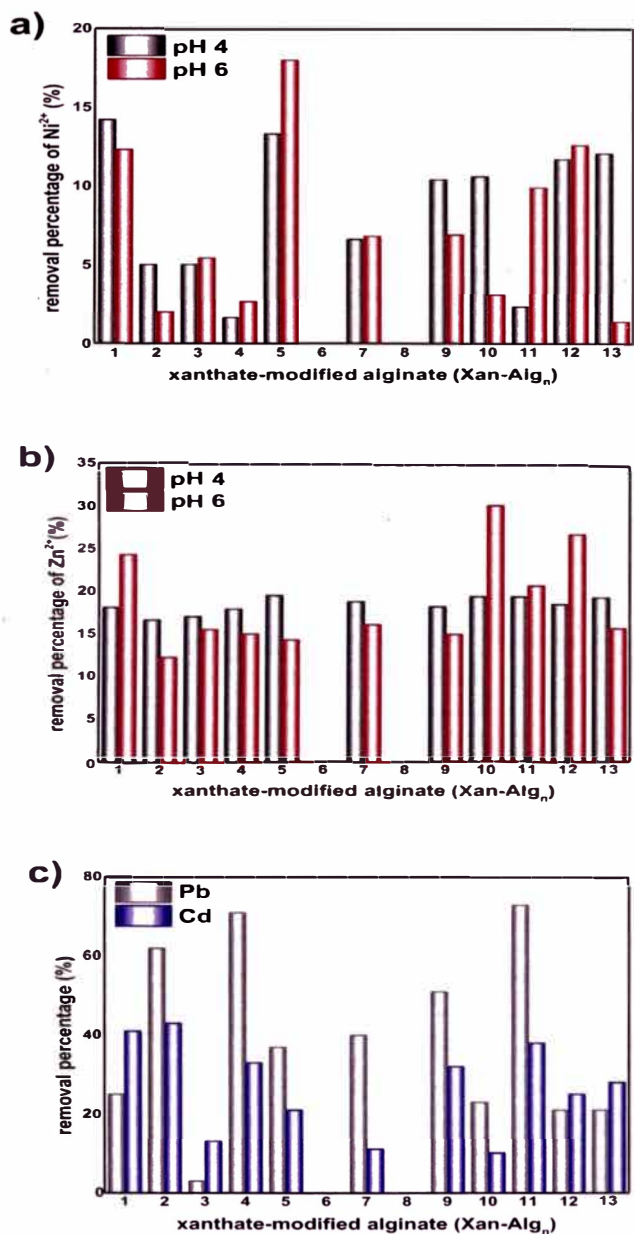


Fig. 4. Evaluation of the whole set of xanthate-modified alginates towards (a) Ni^{2+} and b) Zn^{2+} ions at pH 4 and pH 6. (c) Sorption analyses of Pb^{2+} and Cd^{2+} were performed at pH 3 and pH 7 respectively.

3.3.1. pH and dosage effect on single HM systems

The pH effect has a crucial role on the medium because affects the solubility, the ionization of the functional groups on polysaccharides, the nature of the species present in the water as well as the surface charging state of the HM [63]. This paper examines the interaction of several xanthate-modified alginates (Table 1) and its possible applications on cadmium, zinc and copper removal at different pH levels as shown Fig. 5a. The interaction between cadmium ions with Xan-Alg₂ and Xan-Alg₁₁ were practically constant in the pH range of 3–6 with a removal percentage between 19.5 and 23%. A reasonable explanation for this phenomenon is that probably an inner-sphere complexation is occurring because of the almost constant value in the pH window of 3–6 [64]. As expected, the hydroxide precipitation produced an increasing in the removal percentage of Xan-Alg₁₁ and Xan-Alg₂ as is clearly appreciated at pH 8. Whereas at pH 7, Xan-Alg₁₁ reached a value of 47.5% compared to 26.4% of Xan-Alg₂. For Xan-Alg₁ and Xan-Alg₁₃ is notorious a pH increase in a wider range, reaching a removal percentage of

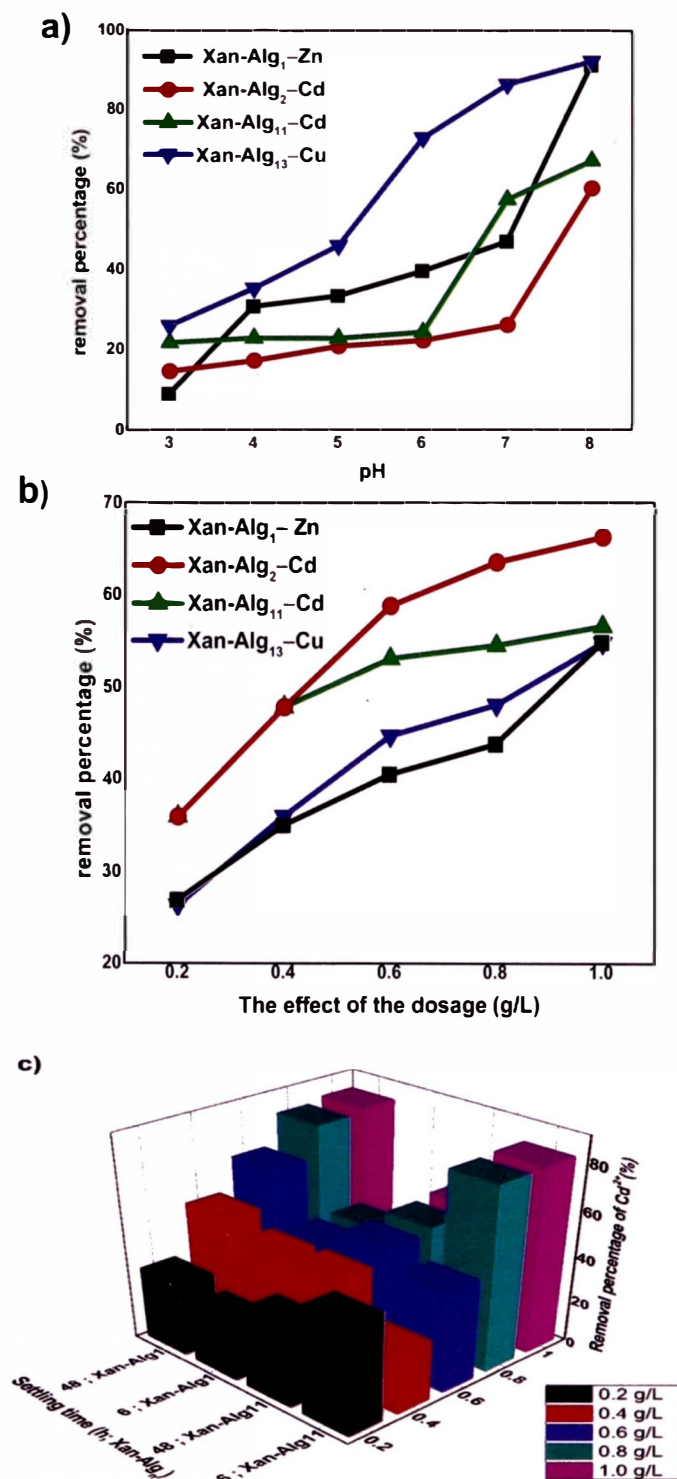


Fig. 5. Evaluation of Xan-Alg₁, Xan-Alg₂, Xan-Alg₁₁ and Xan-Alg₁₃ on HM removal: effect of (a) pH and (b) dosage. Additionally, in (c) can be observed the effect of the dosage on Cd^{2+} removal efficiency using Xan-Alg₁ and Xan-Alg₁₁ at 6 h and 48 h of settling time.

47.3% and 86.4% towards zinc and copper ions at pH 7, respectively. This observation could be explained by an outer-sphere complexation mechanism, a theory in which the interactions are principally influenced by pH [64]. From pH 4 to pH 6 is evident that chemical interactions between Xan-Alg₁₃ and copper ions are stronger compared to other xanthate-modified alginates. At a pH of 8, the removal percentage was the highest \approx 92% reached for zinc and copper ions owing to hydroxide precipitation, an efficient technique for heavy metal ions removal in aqueous medium [65]. Hence, a pH of 6 was established as

the optimum pH for zinc as well as copper ions to avoid the precipitation of the HM in its hydroxide form [66,67]. The dosage effect was investigated in Fig. 5b; it is important to highlight the removal percentage of 47.3% reached for Xan-Alg₂ and Xan-Alg₁₁ towards cadmium ions using 20 mg (0.4 g/L). On the contrary, 50 mg (1 g/L) of Xan-Alg₁₃ and Xan-Alg₁ were used for removing until ≈50% of copper and zinc ions. In all cases, the shape of the curves can be explained because the HM are prompt to have a better access to the active binding sites when the amount of xanthated alginate is increased [68]. In addition, the effect of residual NaOH/KOH on xanthated alginates is probably playing a significant role on the sorption capacity as was observed with Xan-Alg₁₃ towards Cu(II). The analysis of point of zero charge (pH_{PZC}) depicted in Fig. S9 confirms this fact clearly observed at acidic pH values. At pH levels around 4–6, copper ions are positively charged and therefore they are predisposed to compete with H₃O⁺ for active sites in Xan-Alg₁₃ since pH_{PZC} is 9.5 (pH_r = pH_o). We believe that the presence of large quantities of OH⁻ ions remaining on xanthated alginates (owing to strong alkaline conditions during xanthation) favors electrostatic interactions between xanthated alginates and HM, as usually occurs with natural and modified minerals [64].

3.3.2. The effect of the dosage and settling time on Cd(II) removal

All the obtained xanthated alginates presented the characteristic behaviour of chelating agents due to the formation of salts or metal complexes in the form of precipitates (Fig. S10). A benefit of using xanthate-modified alginates for the removal of heavy metal ions is that separation of solid particles can be easily achieved by decantation. The formation of metal-complexes or alginate salts due to the interactions of HM with xanthated alginates is a phenomenon difficult to explain, taking into account that multiple reaction and/or mechanisms such as adsorption-desorption or ion-exchange are involved until reaching the equilibrium [69]. After the addition of xanthated alginates into the single HM solutions, suspended solids were formed during shaking time which tended to precipitate in the form of sediments after an appropriate settling time. The experiments confirm that the settling time is an important factor that must be established prior the utilization of flocculating agents for heavy metal ions removal in order to obtain reliable and reproducible results. Ion cadmium exhibits an atypical behaviour after 6 h of settling time using Xan-Alg₁ and Xan-Alg₁₁, as is appreciated in Fig. 5c. In the case of Xan-Alg₁, an increment in the dose from 30 to 50 mg occasioned a decrease in the removal percentage from ≈40% to 32.1%. In contrast, a completely irregular pattern was shown by Xan-Alg₁₁ after 6 h of settling time. Nevertheless, the shape of the curve drastically changed in both cases when the same measurements were carried out after 48 h of settling time. The removal percentage of Xan-Alg₁ was 83.1% while Xan-Alg₁₁ only reached a removal percentage of 50.0%. Due to this particular behaviour of cadmium ions with Xan-Alg₁ and Xan-Alg₁₁, a similar experiment was performed using Xan-Alg₅ in order to corroborate this tendency (data will be shown in subsequent studies). In all cases, cadmium ions exhibited a dynamic behaviour in which was involved a certain type of adsorption-desorption mechanisms during the first 6 hours. This kind of proposal was inferred from the great reduction on the removal percentage when 40 and 50 mg of Xan-Alg₁₁ were used. On the other hand, a remarkably increment in the removal of cadmium ions was achieved using 40 and 50 mg of Xan-Alg₁ when the equilibrium was reached. Besides, as is observed in Fig. S11, the removal percentage of Xan-Alg₁₃ increased from 13% (at 9 mg L⁻¹) to a maximum value of 24% at 87 mg L⁻¹. The removal percentage at approximately 615 mg L⁻¹ and 1030 mg L⁻¹ fell to 9% and 8% respectively, while the adsorption capacity reached values of 300 mg g⁻¹ and 430 mg g⁻¹ at these concentration levels. The present study has only investigated the effect of initial concentration of Xan-Alg₁₃; however, preliminary results have shown the same tendency using other xanthated alginates like Xan-Alg₄ and Xan-Alg₅ (data not shown). Based on this evidence can be suggested that initial concentration of HM at ≈100 mg L⁻¹ is the suitable range for performing batch

experiments at room temperature using xanthate-modified alginates. More detailed information about kinetics and its implications on mass transfers and surface phenomena is well-described in recent reports [71,72].

3.4. Characterization of xanthated alginates and its metal derivatives

3.4.1. Analysis by FT-IR

The importance of FT-IR technique is based on the possibility of identifying which functional groups could be involved during interaction of biopolymers with HM. In Fig. 6a–d are shown the spectra of some xanthate-modified alginates and its metal derivatives after interaction in aqueous medium. It is noteworthy to evidence the displacement of many bands after HM removal. We identified eight important bands (Table S1) in which the O–H stretching bonds at ≈3463 cm⁻¹ shifted to lower frequencies located at 3435 cm⁻¹ except for Xan-Alg₁₁–Cd. The C–H stretching bands around ≈2932–2921 cm⁻¹ remained intact before and after interaction with HM in all cases. However, both carboxylate bands were affected after interaction with HM, especially the band corresponding to O–C–O symmetric stretching bond at around ≈1445–1400 cm⁻¹. The most prominent displacement of this band is observed in the copper-containing derivative as shown Fig. 6a, in which the symmetric band shifted from 1446 cm⁻¹ to 1380 cm⁻¹. However, despite the fact that the asymmetric band remains unaltered at the same wavenumber, its intensity diminished considerably. An opposite situation occurs with Xan-Alg₁–Zn since the symmetric band shifted from 1426 to 1380 cm⁻¹ but its intensity was greatly affected compared to other cases (Fig. 6b). The asymmetric bands of xanthate-modified derivatives were located at higher vibration frequencies probably by the new chemical structure of alginate (this band is observed at 1600 cm⁻¹ in the raw material). In this regard, this work is focus on studying possible interactions between xanthated alginates and HM rather than establish a tentative coordination mode among them. Nevertheless, a work focused on FT-IR analysis [19] referred that a bidentate bridging coordination occurs in rich M-bocks; while pseudobridged unidentate arrangement was proposed for the coordination of polyguluronate-metal complex. All xanthate-modified alginates show well-known bands at around 1130–1123 cm⁻¹ and 1080–1070 cm⁻¹ associated to CO stretching and ν(OCO) ring respectively [19]. Because of the partial overlapping of these bands, the contribution of each moiety cannot be distinguished accurately except for the C=O stretching vibration of Xan-Alg₁ located at 1021 cm⁻¹, which vanished after interaction with zinc ions. Further, in Fig. 6c can be observed that this band was practically unaffected, whereas a slight displacement of 32 cm⁻¹ in Xan-Alg₂–Cd spectrum (Fig. 6d) indicates that the chemical environment of pyranose ring was influenced by the presence of cadmium ions. It must be highlighted that the three characteristic absorption peaks of xanthate groups [26] may be detected by FT-IR as these are easily overlapped by characteristic bands of alginate in the region of 1250–1020 cm⁻¹. Hence, the analysis of HM interaction with thiocarbonyl groups was focused on the range of 800–400 cm⁻¹. As an example, elsewhere is discussed [73] how the interaction of Ca²⁺, Mn²⁺ and Ba²⁺ with polyguluronates affects the FT-IR spectrum, especially in the fingerprint region. Curiously, Xan-Alg₂ presents very sharp bands at 1005, 830, 615 and 701 cm⁻¹ which suffered a remarkably decrease and shifted to 1037, 805 and 606 cm⁻¹; these peaks are broader whereas the peak at 701 cm⁻¹ disappeared. In contrast, Xan-Alg₁₁–Cd exhibits sharper bands, especially those of COO_(asy)/COO_(sym) whilst the spectrum of Xan-Alg₁₁ presents two small peaks which emerge from COO_(asy)/COO_(sym) bands at 1727 cm⁻¹ and 1460 cm⁻¹. A similar situation occurs with Xan-Alg₁₃–Cu, in which the sharpness reflects the limited mobility of molecules fixed by the egg-box model structure [73]. Based on this explanation, oxygen atoms of carboxylate group also interact with Cu(II) and hence, this fact could explain why COO_(asy)/COO_(sym) bands experimented a decreased in the intensity and also shifted to lower frequencies. Additionally, sulphur atoms of

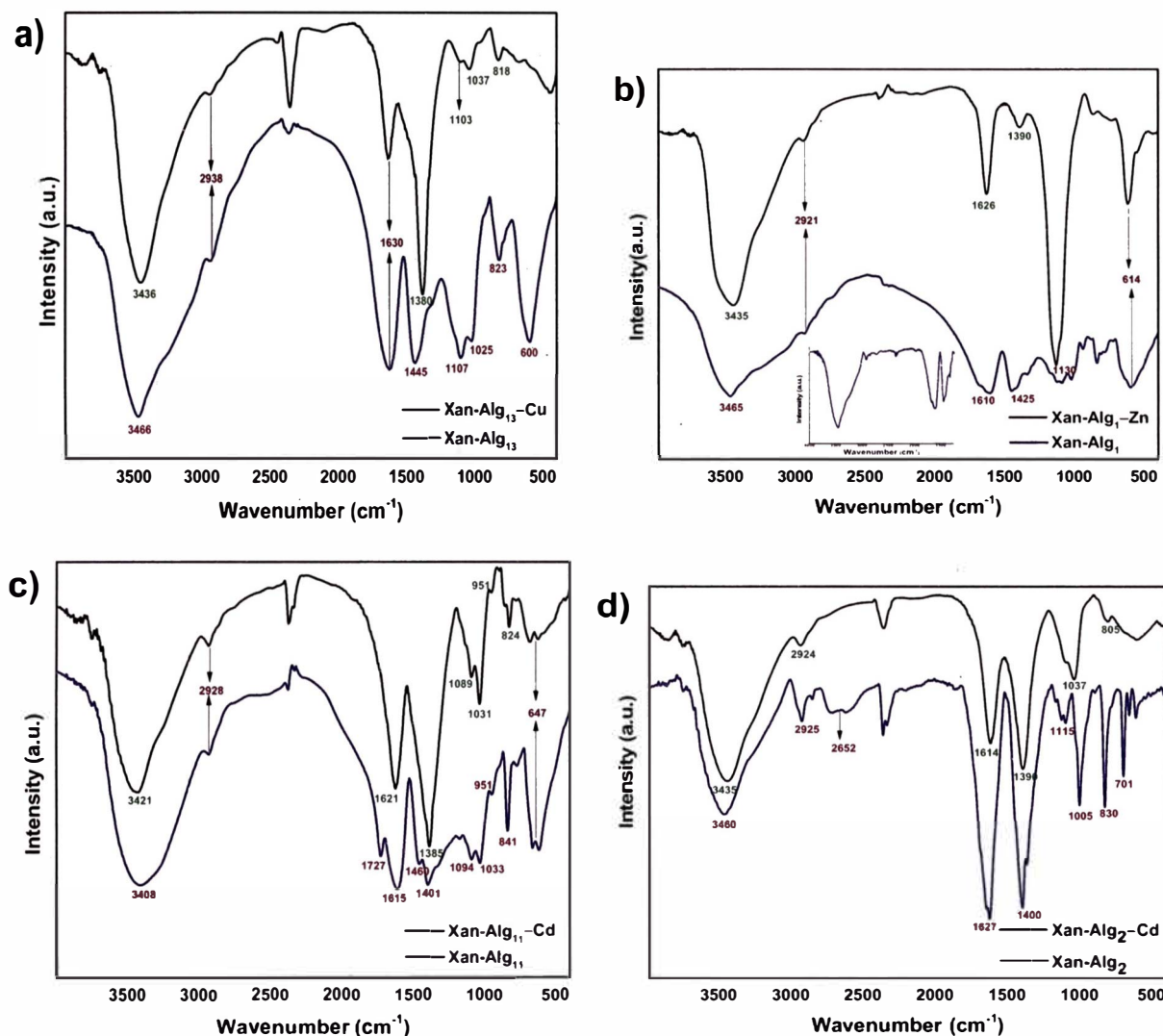


Fig. 6. FT-IR spectra before (blue) and after (black) metal interaction between (a) Xan-Alg₁₃-Cu, (b) Xan-Alg₁-Zn, (c) Xan-Alg₁₁-Cd and (d) Xan-Alg₂-Cd.

xanthate groups are prompt to donate its valence electrons to copper ions to generate the C-S-Cu bond affecting the chemical environment of xanthate groups [74]. The effective interaction of sulphur atoms with cadmium and zinc ions have been previously assessed through the synthesis of cadmium/binuclear zinc complexes [75]. While our work exhibits a shift towards high frequencies when Xan-Alg₁ interacts with zinc ions, they reported the opposite behaviour as was observed by us with the other HM. To conclude, the tendency was the same with Xan-Alg₁, Xan-Alg₂ and Xan-Alg₁₃ in relation to the band assigned to $\nu(\text{C}-\text{S})$ at around 615–600 cm^{-1} . The weakened of this band after sorption implies that binding interactions between HM and S atoms are strong and thereby was shifted by the presence of thiocarbonyl groups in the (oligo)alginate backbone chain. Only in Xan-Alg₁₁ this band remained untouched before and after sorption although the band associated to $\delta(\text{C}=\text{S})$ [76] shifted from 841 to 824 cm^{-1} .

3.4.2. Analysis by solid-state ¹³C NMR

Owing to the low solubility of zinc complexes [76] and the lability of Cd(II) compounds in solution [77], CP-MAS ¹³C NMR was used to explore the chemical environment of xanthate-modified alginates after interaction with HM. Due to the paramagnetic character of Cu(II), when coordinated with alginate, the ¹³C relaxation rates become faster enough to vanish the signal during the dead time. As a result, the spectrum collected only exhibits very broad signals, with a poor signal to

noise ratio, even running 20 k scans (Fig. S11). In contrast, the spectra of cadmium and zinc derivatives are depicted in Fig. 7. The spectra shows the 3 major regions of alginate consisting of the pyranose (60–90 ppm), anomeric (90–110 ppm) and carboxyl (172–180 ppm) carbon signals [78]. During interaction with HM, impurities (atypical signals reported in upfield region) were removed owing to its high solubility in aqueous medium. With this strong proof we confirm that xanthation of alginate produces many small compounds in the form of monosaccharides/disaccharides and oligosaccharides due to the synergistic effect of aerobic degradation and/or peeling mechanisms. A detailed study about the side products and intermediates produced by polysaccharides under strong alkaline conditions can be found in the literature [41,48]. The anomeric regions are in the range of 107–96 ppm and all peaks are centered at 101.3 ppm. The spectrum of Xan-Alg₁₁-Cd exhibits the best signal-to-noise ratio compared to the other modified alginates. Also, a very well pronounced peak at 71.6 attributed to the contribution of C-2 and C-3 from M-blocks is observed when xanthated alginates interact with cadmium ions. This peak is not well appreciated in Xan-Alg₁-Zn spectrum being this fact an indicative that zinc ions are possibly interacting with unmodified hydroxyl groups from M-2/M-3. Moreover, the corresponding peak of carboxylic carbon reduced its intensity, indicating that carboxylate groups are participating actively in the interaction with zinc ions. The space arrangement of carboxylate group from G-blocks becomes G-6 moiety more

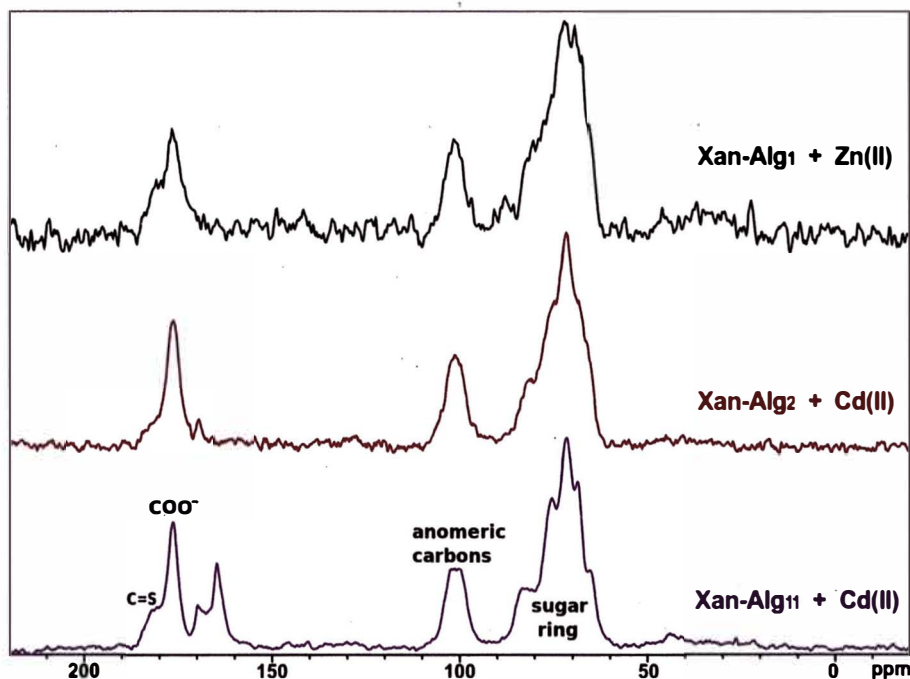


Fig. 7. The ^{13}C CP-MAS-TOSS NMR spectra of (a) Xan-Alg₁-Zn, (b) Xan-Alg₂-Cd and (c) Xan-Alg₁₁-Cd.

predispose to interact with zinc probably in a tetrahedral geometry as is usual for this metal [76]. The interaction with zinc ions has considerably affected the pyranose region as compared to Xan-Alg₂ and Xan-Alg₁₁; similar results were showed by our group using modified alginate for Pb(II) removal [61]. The spectrum of Xan-Alg₁₁-Cd shows a shoulder at 83.4 ppm associated to G-4 as well as small peaks at 68.5 and 65.5 ppm due to the contribution of G-3/G-5 and G2 respectively. Apparently, M-block regions were more affected by the interaction with cadmium ions since G-blocks signals are more pronounced. What is noteworthy is the presence of a signal with two peaks at 170.1 and 164.7 ppm owing to the contribution of carbonyl groups [79] in the oligoalginate backbone. The shoulder observed at C-6 (around 182 ppm) corresponds to the xanthate group attached to the alginate; similar results were reported by us when alginate was modified with thiosemicarbazide [61]. If carbon disulfide had been loaded onto the

surface as a composite or aggregate, this peak would have disappeared after interaction with HM as occurred in the upfield region with side products.

3.4.3. XRD analysis

In order to evaluate the crystallinity of xanthated alginates, the XRD analyses appreciated in Fig. 8 shows semi-crystalline materials with small peaks at $2\theta = 74.8^\circ, 49.4^\circ, 43.7^\circ, 41.0^\circ$ and 34.0° . Based on this, we can say that some peaks not typical of alginates are present in the range of 28.3° - 32.4° . What is more, a well-defined and intense peak at 34.2° is appreciated in both Xan-Alg₂ and Xan-Alg₂-Cd. Interestingly, the latter exhibits a small peak at 27.6° not observed in Xan-Alg₂, as well as an intense peak at 25.4° . In case of Xan-Alg₂, the characteristic peak of alginates was observed at 12.7° and shifted to 11.8° in the metallic derivative. Depending on the type of chemical modification, crystallinity of some materials can be changed due to the intrinsic nature of metallic species, as was reported with Fe₃O₄ nanoparticles supported on alginate [80]. Other reason for explaining this fact deals with the possibility of salt formation and hence, alginate structure is more ordered compared to the raw material. Owing to the presence of cadmium ions in the modified alginate network, a few peaks emerged whereas many other vanished principally by chemical bonds formation between Xan-Alg₂ and Cd(II) ions present in water.

3.4.4. FESEM

It is a well-known fact that alginate is not a good adsorbent because in normal conditions the porosity is not well-developed on the surface. In contrast, the chelating ability of this polysaccharide attributed to oxygen atoms of carboxylate groups and/or moieties attached to the biopolymer by chemical modification could enhance considerably its (ad) sorption properties in aqueous medium. In addition, the surface morphology is significantly affected when strong reaction conditions are employed for xanthation. This asseveration was confirmed by FESEM images depicted in Fig. 9a and Fig. 9b where an irregular surface with some particles (apparently impurities) adhered on Xan-Alg₂ and Xan-Alg₁₃ respectively, can be observed probably by the lack of purification process after xanthation. Morphology of xanthated alginates was greatly affected after interaction with heavy metals; in case of Xan-Alg₂-Cd, some microparticles (probably impurities) are present on the

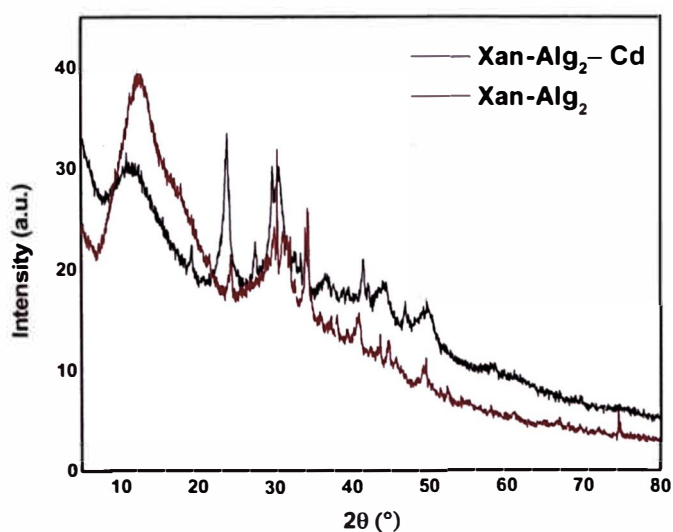


Fig. 8. XRD pattern of Xan-Alg₂ before (red line) and after interaction (black line) with Cd(II) in the θ range of 5° - 80° .

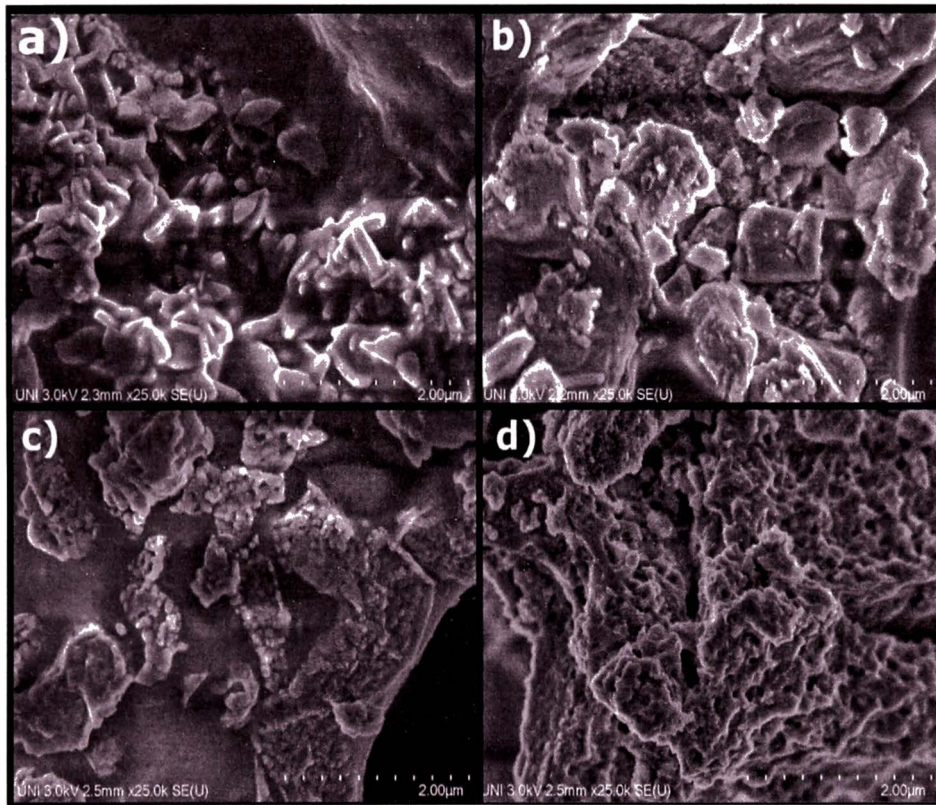


Fig. 9. FESEM image of a) Xan-Alg₂, b) Xan-Alg₁₃, c) Xan-Alg₂-Cd and d) Xan-Alg₁₃-Cu.

surface being this an indicative that interaction with cadmium ions changes the surface properties (Fig. 9c). On the other hand, Fig. 9d shows a rough, homogeneous and partially porous surface in which

some particles were apparently removed during interaction with copper ions. The possibility of removing some impurities loaded on xanthated alginates like residual NaOH or side products of low molecular weight

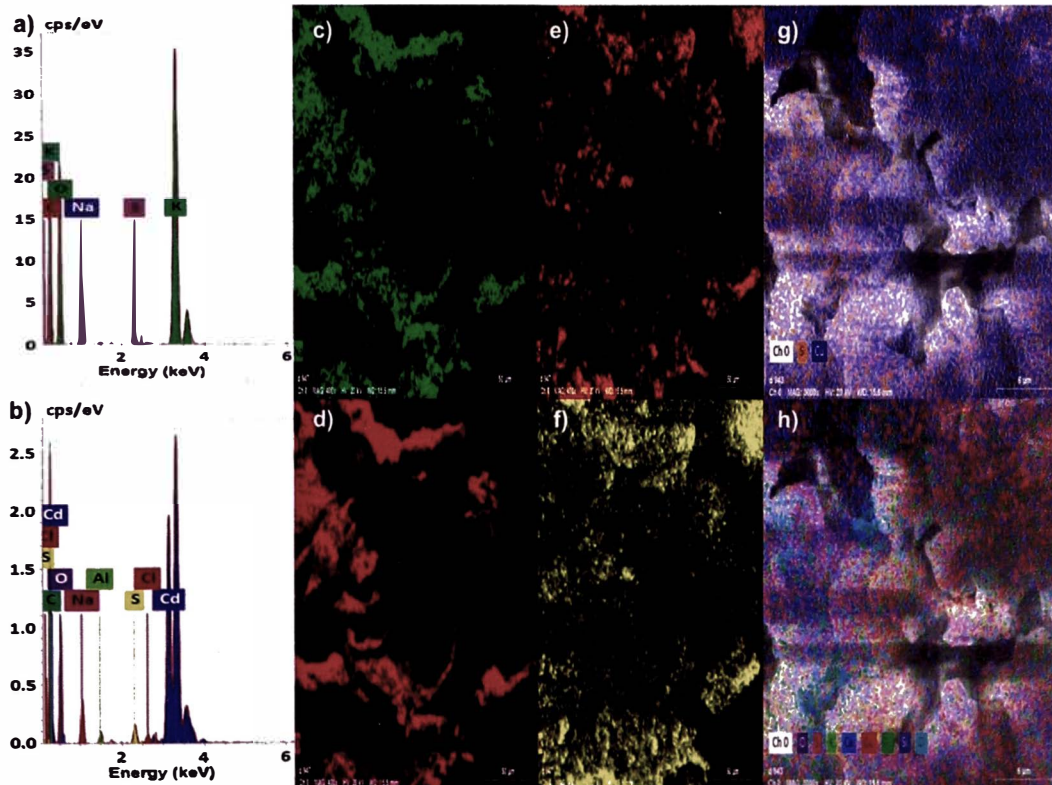


Fig. 10. EDS spectra of a) Xan-Alg₂ and b) Xan-Alg₂-Cd. EDS maps of Xan-Alg₁₃ indicating the presence of c) sodium, d) oxygen, e) potassium, f) sulphur, g) all elements on Xan-Alg₁₃ surface and h) S and Cu elements on Xan-Alg₁₃ surface after sorption process.

is feasible based on the high solubility of these molecules in aqueous medium. A comparable result was observed by other research group [81] in which no significance difference was appreciated when the morphology of magnetically modified alginate was evaluated before and after interaction with lead ions.

3.4.5. EDS mapping technique

Elemental composition of xanthate-modified alginates was explored by EDS mapping technique in order to confirm the presence of S element before and after interaction with heavy metal ions. The spectrum of Xan-Alg₂ is presented in Fig. 10a which shows the peaks of C, O, Na and K as major constituents, whereas a small peak corresponding to S element is clearly appreciated at approximately 2.4 keV [82,83]. It is interesting to highlight that sulphur content is still present after interaction with cadmium ions as shown Fig. 10b. However, the most striking result deals with the possibility of taking place a ion-exchange mechanism during interaction of Xan-Alg₂ with Cd(II) based on the absence of K peaks in Xan-Alg₂–Cd spectrum. After the release of potassium ions is clearly observed that Cd is one of the major constituents. We believe that residual KOH on Xan-Alg₂ surface is playing a crucial role for Cd(II) sorption because sodium ions interact strongly with oxygen atoms of carboxylate groups. This fact is confirmed by Fig. 10c and Fig. 10d, in which oxygen atoms of Xan-Alg₁₃ experiment a strong affinity towards sodium ions. Further, the scanned graphs presented in Fig. 10e–f showed that distribution of potassium and sulphur atoms are comparable in some extent. Another relevant information from EDS is that sulphur atoms are still present on xanthate-modified alginates after sorption experiment; that is, at least some xanthate groups have been attached to alginate structure in agree with solid-state NMR and FT-IR techniques. Lastly, the existence of S atoms dispersed on Xan-Alg₁₃ surface (even after interaction with heavy metal ions) provides special hints concerning the possibility of using alginate as raw material for xanthation. The EDS mapping technique is very useful for identifying atoms and its respective distribution on the surface as shown in Fig. 10g using Xan-Alg₁₃. In accordance with the previous result (Fig. 10a–b), the presence of S element and copper ions once again confirmed that xanthation of alginate is a feasible route and easy method to obtain sulphur-containing materials for heavy metal ions removal as depicted Fig. 10h. The elemental analyses of Xan-Alg₁ and Xan-Alg₁₃ indicated that sulphur atoms were present in xanthated alginates with 1.59 wt% and 2.14 wt% respectively.

4. Conclusions

To sum up, this work has demonstrated that xanthation of alginate is an efficient process for enhancing flocculating properties towards the removal of HM in aqueous medium. Our results showed that the amount of carbon disulfide had not a preponderant role on HM removal, as was evidenced by the affinity of Xan-Alg₁₁, Xan-Alg₁ and Xan-Alg₅ towards Cd(II), Zn(II) and Ni(II) ions, respectively. Our data also revealed that settling time of cadmium ions must be established before any analysis due to its low stability in water. According to NMR results, no evidence of 4,5-unsaturated residues associated to β-elimination mechanism was detected under the stated conditions, at except of Xan-Alg₁₃ in which the peak was observed at 5.45 ppm. In addition, FT-IR results showed the presence of characteristic bands of thio-carbonyl group in the fingerprint region and its active participation during interaction with HM as well as the asymmetric/symmetric bands associated to carboxylate groups at around 1600 cm⁻¹/1445–1440 cm⁻¹. Based on solid-state ¹³C NMR data of metal derivatives, a shoulder at 182 ppm could be an indicative that xanthation was successfully achieved through the attaching of carbon disulfide to the alginate backbone. However, it is still uncertain in which hydroxyl group of the pyranose ring is exactly bonded the xanthate group. Lastly, EDS mapping technique revealed that S element is present on the surface of alginate before and after interaction with Cd(II) and Cu(II) ions.

CRediT authorship contribution statement

Author	Credit author statement
Bryan M. Córdova	Conceptualization (original idea), writing-original draft, sorption analysis, methodology and visualization.
Tiago Venâncio	Characterization by NMR and FT-IR
Michael Olivera	Sorption experiments & Figures
Ronny G. Huamani-Palomino	Discussions (structural characterization) and review.
A.C. Valderrama Negrón*	Funding acquisition, project administration, resources and review.

Acknowledgements

This work is part of a master's thesis (Bryan M. Córdova work) supported by the Ministry of Education (MINEDU) of Peru through the inter institutional cooperation agreement between the MINEDU (N° 401-2017-MINEDU) and National University of Engineering (UNI) as well as the Master of Science Program (N° 208-2015-FONDECYT). The authors gratefully acknowledge the help provided by Prof. Clemente Luyo and PhD Robert Paria from CEMAT-UNI. Bryan M. Córdova and Ronny G. Huamani are thankful to the Oficina de Gestión de la Investigación, OGI for the financial support during the research stay in Brazil. The authors also thank PhD Olav Aarstad for kindly providing the SEC-MALLS analysis of the starting material.

Appendix A. Supplementary data

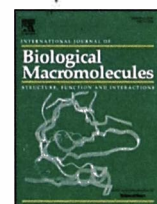
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.022>.

References

- [1] T. Smith-Sivertsen, V. Tchachtchine, E. Lund, Environmental nickel pollution: does it protect against nickel allergy? *J. Am. Acad. Dermatol.* 46 (3) (2002) 460–462. <https://doi.org/10.1067/mjd.2002.120443>.
- [2] J. Salem, Y. Amonkar, N. Maennling, U. Lail, L. Bonnafous, K. Thakkar, An analysis of Peru: is water driving mining conflicts? *Resour Policy* (2018) <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2018.09.010> (July).
- [3] R. Kahhat, E. Parodi, G. Larrea-Gallegos, C. Mesta, I. Vázquez-Rowe, Environmental impacts of the life cycle of alluvial gold mining in the Peruvian Amazon rainforest. *Sci. Total Environ.* 662 (2019) 940–951. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.246>.
- [4] Toledo Orozco Z, Veiga M. Locals' attitudes toward artisanal and large-scale mining – a case study of Tambogrande. *Peru. Extr. Ind. Soc.* 2018;5(2):327–334. doi:<https://doi.org/10.1016/j.exis.2018.01.002>.
- [5] Astete J, Cáceres W, Gastañaga M del C, et al. Intoxicación por plomo y otros problemas de salud en niños de poblaciones aledañas a relaves mineros. *Rev Peru Med Exp Salud Publica.* 2009;26(1):15–19.
- [6] N.B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Environmental Technology & Innovation Water purification by using adsorbents: a review. *Environ. Technol. Innov.* 11 (2018) 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.jeti.2018.05.006>.
- [7] L. Jiang, S. Li, H. Yu, Z. Zou, X. Hou, F. Shen, Applied Surface Science Amino and thiol modified magnetic multi-walled carbon nanotubes for the simultaneous removal of lead, zinc, and phenol from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 369 (2016) 398–413. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.067>.
- [8] L.C. Savery, T.L. Chen, J.T.F. Wise, et al., Global assessment of cadmium concentrations in the skin of free-ranging sperm whales (*Physeter macrocephalus*). *Comp Biochem Physiol Part - C Toxicol Pharmacol* 178 (2015) 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2015.09.012>.
- [9] J. Wang, S. Zhuang, J. Wang, Technology Removal of Various Pollutants from Water and Wastewater by Modified Chitosan Adsorbents, 2018 3389. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1421845>.
- [10] S.A. Koksharov, S.V. Aleeva, O.V. Lepilova, Description of adsorption interactions of lead ions with functional groups of pectin-containing substances. *J. Mol. Liq.* 283 (2019) 606–616. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.109>.
- [11] A. ZabihiSahebi, S. Koushkbaghi, M. Pishnamazi, A. Askari, R. Khosravi, M. Irani, Synthesis of cellulose acetate/chitosan/SWCNT/Fe₃O₄/TiO₂ composite nanofibers for the removal of Cr(VI), As(V), Methylene blue and Congo red from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* 140 (2019) 1296–1304. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.214>.

- [12] J. Wang, C. Chen, Bioresource technology chitosan-based biosorbents : modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 129–141, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>.
- [13] J. Wang, C. Chen, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnol. Adv.* 27 (2) (2009) 195–226, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>.
- [14] A. Salisu, A.A.S.M.M. Naim, Chemical modification of marine polysaccharide (alginate) by free-radical graft copolymerization — a short review, *Isr J Appl Chem* 4 (3) (2013) 39–44.
- [15] Ç. Kivildimdan Moral, H. Ertesvåg, F.D. Sanin, Guluronic acid content as a factor affecting turbidity removal potential of alginate, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (22) (2016) 22568–22576, <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7475-6>.
- [16] O.H. Kwon, J.O. Kim, D.W. Cho, et al., Adsorption of As(III), As(V) and Cu(II) on zirconium oxide immobilized alginate beads in aqueous phase, *Chemosphere* 160 (2016) 126–133, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.074>.
- [17] E. Fourest, B. Volesky, Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*, *Environ Sci Technol* 30 (1) (1996) 277–282, <https://doi.org/10.1021/es950315s>.
- [18] I.M.N. Vold, K.M. Vårum, E. Guibal, O. Smidsrød, Binding of ions to chitosan - selectivity studies, *Carbohydr. Polym.* 54 (4) (2003) 471–477, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.07.001>.
- [19] S.K. Papageorgiou, E.P. Kovelos, E.P. Favvas, A.A. Sapalidis, G.E. Romanos, F.K. Katsaros, Metal – carboxylate interactions in metal – alginate complexes studied with FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Res.* 345 (4) (2010) 469–473, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.010>.
- [20] J.S. Yang, Y.J. Xie, W. He, Research progress on chemical modification of alginate: a review, *Carbohydr. Polym.* 84 (1) (2011) 33–39, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.048>.
- [21] M. Ahmad, S. Ahmed, B.L. Swami, S. Ikram, Acetylcr, *Carbohydr. Polym.* (2015) <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.034> (li).
- [22] B. Tanhaei, A. Ayati, M. Sillanpää, Magnetic xanthate modified chitosan as an emerging adsorbent for cationic azo dyes removal: kinetic, thermodynamic and isothermal studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 121 (2019) 1126–1134, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.137>.
- [23] L. Xia, Y.X. Hu, B.H. Zhang, Kinetics and equilibrium adsorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solution using sawdust xanthate modified with ethanediamine, *Trans Nonferrous Met Soc China English Ed.* 24 (3) (2014) 868–875, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63137-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63137-X).
- [24] C. Wang, H. Wang, G. Gu, Ultrasound-assisted xanthation of cellulose from lignocellulosic biomass optimized by response surface methodology for Pb(II) sorption, *Carbohydr. Polym.* 182 (2018) 21–28, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.004> (November 2017).
- [25] J. Duan, Q. Lu, R. Chen, et al., Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu²⁺ ion, *Carbohydr. Polym.* 80 (2) (2010) 436–441, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.046>.
- [26] X. Ma, X. Liu, D.P. Anderson, P.R. Chang, Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution, *Food Chem.* 181 (2015) 133–139, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.089>.
- [27] R. Berggren, U. Molin, F. Berthold, H. Lennholm, M. Lindström, Alkaline degradation of birch and spruce: influence of degradation conditions on molecular mass distributions and fibre strength, *Carbohydr. Polym.* 51 (3) (2002) 255–264, [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00160-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00160-1).
- [28] C.J. Knill, J.F. Kennedy, Degradation of cellulose under alkaline conditions, *Carbohydr. Polym.* 51 (3) (2002) 281–300, [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00183-2).
- [29] R.G. Pearson, Ácidos y bases duros y blandos, 1997, 1968 112–118.
- [30] N. Sankaramakrishnan, R. Sanghi, Preparation and Characterization of a Novel Xanthated Chitosan, vol. 66, 2006 160–167, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.02.035>.
- [31] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 (5) (2008) 965–977, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- [32] G. Zhu, J. Liu, J. Yin, et al., Functionalized polyacrylamide by xanthate for Cr(VI) removal from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 390–398, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.043>.
- [33] D. Prat, A. Wells, J. Hayler, et al., CHEM21 Selection Guide of Classical- and less Classical-solvents, 2016 288–296, <https://doi.org/10.1039/c5gc01008j>.
- [34] Morita F, Nakakubo K, Yunoshita K, et al. RSC Advances removal of arsenite and hazardous heavy metals †. 2020:30238–30244. doi: 10.1039/d0ra05573e.
- [35] L. Szabó, S. Gerber-Lemaire, C. Wandrey, Strategies to functionalize the anionic biopolymer *na*-alginate without restricting its polyelectrolyte properties, *Polymers (Basel)* 12 (4) (2020) <https://doi.org/10.3390/POLYM12040919>.
- [36] Wing BRE, K. Jasberg, Insoluble starch xanthate: preparation, stabilization, scaleup and use, 30 (5) (1978) 163–170.
- [37] J. Maia, R.A. Carvalho, J.F.J. Coelho, P.N. Simões, M.H. Gil, Insight on the periodate oxidation of dextran and its structural vicissitudes, *Polymer (Guildf)* 52 (2) (2011) 258–265, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.058>.
- [38] T. Trung, F.L. Aachmann, K.M. Vårum, Kinetics of de-N-acetylation of the chitin disaccharide in aqueous sodium hydroxide solution, *Carbohydr. Res.* 352 (2012) 82–87, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.01.028>.
- [39] T.A. Davis, M. Ramirez, A. Mucci, B. Larsen, Extraction, Isolation and Cadmium Binding of Alginate From *Sargassum* spp. 2004 275–284.
- [40] K. Woss, H. Weber, P. Grundnig, T. Röder, H.K. Weber, Rapid determination of -value and xanthate group distribution on viscose by liquid-state ¹H NMR spectroscopy, *Carbohydr. Polym.* 141 (2016) 184–189, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.004>.
- [41] B. Yun Yang, R. Montgomery, Alkaline degradation of glucose: effect of initial concentration of reactants, *Carbohydr. Res.* 280 (1) (1996) 27–45, [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(95\)00294-4](https://doi.org/10.1016/0008-6215(95)00294-4).
- [42] A. Heyraud, C. Gey, C. Leonard, C. Rochas, S. Girond, B. Kloareg, NMR spectroscopy analysis of oligoguluronates and oligomannuronates prepared by acid or enzymatic hydrolysis of homopolymeric blocks of alginic acid. Application to the determination of the substrate specificity of *Haliotis tuberculata* alginate lyase, *Carbohydr. Res.* 289 (1996) 11–23, [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(96\)00060-2](https://doi.org/10.1016/0008-6215(96)00060-2).
- [43] A. Inoue, R. Nishiyama, T. Ojima, The alginate lyases FIAlyA, FIAlyB, FIAlyC, and FIAlex from *Flavobacterium* sp. UMI-01 have distinct roles in the complete degradation of alginate, *ALGAL* 19 (2016) 355–362, <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.03.008>.
- [44] O. Aarstad, B.L. Strand, L.M. Klepp-andersen, G. Skja, Analysis of G - Block Distributions and Their Impact on Gel Properties of in Vitro Epimerized Mannuronan, 2013.
- [45] S.N. Pawar, K.J. Edgar, Alginate derivatization: a review of chemistry, properties and applications, *Biomaterials* 33 (11) (2012) 3279–3305, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.007>.
- [46] V. Crescenzi, G. Skjåk-bræk, M. Dentini, et al., A High Field NMR Study of the Products Ensuing from Konjac Glucomannan C (6) -Oxidation Followed by Enzymatic, vol. 6, 2002 1343–1352.
- [47] J.P. Roubroeks, D.I. Mastromauro, R. Andersson, B.E. Christensen, Per A. Molecular Weight, Structure, and Shape of Oat (1 f3), (1 f4) - - D -Glucan Fractions Obtained by Enzymatic Degradation with Lichenase, 2000 584–591.
- [48] B.Y. Yang, R. Montgomery, Alkaline degradation of fructofuranosides, *Carbohydr. Res.* 280 (1) (1996) 47–57, [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(95\)00233-2](https://doi.org/10.1016/0008-6215(95)00233-2).
- [49] Leal D, Borggraeve W De, Encinas M V, Matsuhiro B, Müller R. Preparation and characterization of hydrogels based on homopolymeric fractions of sodium alginate and PNIPAAm. *Carbohydr. Polym.* 2013;92(1):157–166. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.031>.
- [50] P. Zhang, N. Zhang, Q. Wang, et al., Disulfide Bond Reconstruction: A Novel Approach for Grafting of Thiolated Chitosan Onto Wool, vol. 203, 2019 369–377, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.074> (September 2018).
- [51] Kara YS. ¹³C NMR substituent-induced chemical shifts in 4-(substituted phenyl)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5(4H)-ones (thiones). *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2015;149:920–927. doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.081>.
- [52] Wazeer MIM, A.A. Isab, Complexations of Hg(CN)₂ with imidazolidine-2-thione and its derivatives: solid state, solution NMR and antimicrobial activity studies. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 68 (5) (2007) 1207–1212, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.01.022>.
- [53] H. Grasdalen, B. Larsen, O. Smisrod, ¹³C-n.m.r. studies of monomeric composition and sequence in alginate, *Carbohydr. Res.* 89 (2) (1981) 179–191, [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)85243-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)85243-X).
- [54] S. Cataldo, G. Cavallaro, A. Gianguzza, et al., Kinetic and equilibrium study for cadmium and copper removal from aqueous solutions by sorption onto mixed alginate/pectin gel beads, *J Environ Chem Eng* 1 (4) (2013) 1252–1260, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.012>.
- [55] A. Ebringerová, H. Thomas, Hemicellulose, 2005 1–67 (August).
- [56] Z. Zhang, Z. Ma, Q. Leng, Y. Wang, International Journal of Biological Macromolecules Eco-friendly flame retardant coating deposited on cotton fabrics from bio-based chitosan, phytic acid and divalent metal ions, *Int. J. Biol. Macromol.* 140 (2019) 303–310, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.049>.
- [57] Y. Vijaya, S.R. Popuri, V.M. Boddu, A. Krishnaiah, Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption, *Carbohydr. Polym.* 72 (2) (2008) 261–271, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.010>.
- [58] A.A. Oladipo, M. Gazi, Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: central composite design and artificial neural network modeling, *J Water Process Eng.* (2014) 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.002>.
- [59] A.G. González, O.S. Pokrovsky, Metal adsorption on mosses: toward a universal adsorption model, *J. Colloid Interface Sci.* 415 (2014) 169–178, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.028>.
- [60] R.G. Huamani-palomino, C.R. Jacinto, H. Alarcón, et al., International Journal of Biological Macromolecules Chemical modification of alginate with cysteine and its application for the removal of Pb(II) from aqueous solutions, *Int. J. Biol. Macromol.* 129 (2019) 1056–1068, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.096>.
- [61] Córdova BM, Jacinto CR, Alarcón H, et al. International Journal of Biological Macromolecules Chemical modification of sodium alginate with thiosemicarbazide for the removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018;120:2259–2270. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.095>.
- [62] A. Farra, C. Cai, M. Sandoval, et al., Green Solvents in Carbohydrate Chemistry: From Raw Materials to Fine Chemicals, 2014 <https://doi.org/10.1021/cr500719h>.
- [63] A. Chen, C. Shang, J. Shao, et al., Carbon disulfide-modified magnetic ion-imprinted chitosan-Fe(III): a novel adsorbent for simultaneous removal of tetracycline and cadmium, *Carbohydr. Polym.* 155 (2017) 19–27, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.038>.
- [64] S. Malamis, E. Katsou, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms, *J. Hazard. Mater.* 252–253 (2013) 428–461, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.024>.
- [65] D. Purkayastha, U. Mishra, S. Biswas, A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution, *J Water Process Eng.* 2 (2014) 105–128, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.009>.
- [66] Diagrams E. Eh-PH Diagrams for Geochemistry.

- [67] H.A. Hegazi, Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents, *HBRC J* 9 (3) (2013) 276–282, <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2013.08.004>.
- [68] A. Banerjee, P. Sarkar, S. Banerjee, Application of statistical design of experiments for optimization of As (V) biosorption by immobilized bacterial biomass, *Ecol. Eng.* 86 (2016) 13–23, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.10.015>.
- [69] W. Zhang, Q. Deng, Q. He, et al., A facile synthesis of core-shell/bead-like poly (vinyl alcohol)/alginate@PAM with good adsorption capacity, high adaptability and stability towards Cu(II) removal, *Chem. Eng. J.* 351 (2018) 462–472, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.129> (March).
- [70] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020), 122156, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
- [71] Wang J, Guo X. Chemosphere adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere.* 2020;258:127279. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [72] K. Sakugawa, A. Ikeda, A. Takemura, H. Ono, Simplified method for estimation of composition of alginates by FTIR, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (3) (2004) 1372–1377, <https://doi.org/10.1002/app.20589>.
- [73] J. Liu, G. Liu, Y. Huang, Z. Zhang, Tetrazinan-thione collectors for copper oxide mineral: synthesis and flotation mechanism, *Appl. Surf. Sci.* 491 (April) (2019) 624–632, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.196>.
- [74] O.A. El-Gammal, G.M. Abu El-Reash, M.M. El-Gamil, Structural, spectral, pH-metric and biological studies on mercury (II), cadmium (II) and binuclear zinc (II) complexes of NS donor thiosemicarbazide ligand, *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 123 (2014) 59–70, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.034>.
- [75] E. Lo, M. Teresa, E. Colacio, Synthesis and Characterisation of Zinc, Cadmium and Mercury Complexes of Benzilbisthiosemicarbazone. *Structure of Cadmium Derivative*, vol. 323, 2001 130–138.
- [76] M.I.M. Wazeer, A.A. Isab, M. Fettouhi, New cadmium chloride complexes with imidazolidine-2-thione and its derivatives: X-ray structures, solid state and solution NMR and antimicrobial activity studies, *Polyhedron* 26 (8) (2007) 1725–1730, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.12.022>.
- [77] T. Salomonsen, H. Max, F. Hofmann, S. Steuernagel, Direct Quantification of M/G Ratio from ¹³C CP-MAS NMR Spectra of Alginate Powders by Multivariate Curve Resolution, vol. 344, 2014 2014–2022, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.06.025> (2009).
- [78] T. Asakura, Y. Suzuki, Y. Nakazawa, K. Yazawa, G.P. Holland, Silk structure studied with nuclear magnetic resonance Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Silk structure studied with nuclear magnetic resonance, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 69 (February) (2013) 23–68, <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2012.08.001>.
- [79] M.M. Lakouraj, F. Mojerlou, E.N. Zare, Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions, *Carbohydr. Polym.* 106 (2014) 34–41, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.092>.
- [80] Jeon C, Wook I, Hwang K. Adsorption of Heavy Metals Using Magnetically Modified Alginic Acid. 2007;vol. 86:140–146. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.11.010>.
- [81] K.R. Vuyyuru, K.K. Pant, V.V. Krishnan, K.D.P. Nigam, Recovery of nickel from spent industrial catalysts using chelating agents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (5) (2010) 2014–2024, <https://doi.org/10.1021/ie901406e>.
- [82] Y. Zhu, J. Hu, J. Wang, Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan, *J. Hazard. Mater.* 221–222 (2012) 155–161, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.026>.



Xanthate-modified alginates for the removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solutions: A brief analysis of alginate xanthation



Bryan M. Córdova^{a,*}, Gian C. Infantas^b, Sergio Mayta^b, Ronny G. Huamani-Palomino^a, Flavio Vinicius C. Kock^c, Juan Montes de Oca^d, A.C. Valderrama^{a,*}

^a Laboratorio de Investigación en Biopolímeros y Metalofármacos, Facultad de Ciencias, Escuela Profesional de Química, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Peru

^b Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Peru

^c Laboratory of Nuclear Magnetic Resonance, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, Brazil

^d Center for the Development of Advanced Materials and Nanotechnology, National University of Engineering, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Peru

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 December 2020

Received in revised form 21 February 2021

Accepted 25 February 2021

Available online 27 February 2021

Keywords:

Alginate

Xanthation

Second derivative FT-IR

Thermal methods

Pb(II)

Ni(II)

ABSTRACT

Mining is the most common activity that introduces heavy metal ions into aquatic ecosystems, especially in low income-developing nations where governments are implementing stricter regulations for industrial wastewater. In this context, this work is focused on the application of xanthate-modified alginates for the removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solutions. In order to confirm the presence of xanthate groups alongside alginate chains, characterization by second-derivative FT-IR was carried out and significance evidence attributed to xanthate groups was found at around $1062\text{--}1079\text{ cm}^{-1}$, $829\text{--}845\text{ cm}^{-1}$ and $620\text{--}602\text{ cm}^{-1}$. In addition to this, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry were employed to explore thermal properties of modified alginates. According to these results, enthalpy changes (ΔH) characteristic of dehydration and collapse of biopolymeric structure were estimated as $+11.41\text{ J/g}$ and -6.83 J/g , respectively. Furthermore, the presence of S element was confirmed by EDS mapping technique, whereas FESEM image showed a cracked and homogeneous surface distribution. On the other hand, the effect of important parameters such as pH, dosage, initial concentration as well as Langmuir and Freundlich isotherm were deeply discussed. Finally, rheological measurements were performed aiming to investigate the gel-like viscoelastic features associated to nickel xanthate compound.

© 2021 Elsevier B. V. All rights reserved.

1. Introduction

The pollution generated by heavy metals are of major concern owing to its toxic effects on plants, animals, human health, and the environment in general, as they have unknown functions in biochemical and biological processes [1]. In this sense, mining activities are by far the main responsible for contamination of water bodies due to untreated effluents which are usually released into rivers and lakes without an efficient treatment [2]. Regarding this topic, the presence of nickel and especially lead in mining effluents has been associated to detrimental effects on people's health from many regions of Peru [3,4]. For instance, four out of five children from communities near La Oroya mine suffer from lead intoxication and other health problems like plumbemia and/or anemia [5]. At the same time, the growing global demand for nickel and its key role in the technological development has generated that import of this metal grows rapidly in developed countries [6]. In

contrast, domestic mining still represents a serious problem in developing countries, where significant amounts of heavy metal ions are discharged into water bodies by local miners [7]. As a consequence, nickel mining industry is nowadays generating negative impacts on the environment by the presence of heavy metals in urban wastewater [7], drinking water, [8] and even in some food products like chocolates [9] and cacao derivatives [1]. For these reasons, the development of effective and low-cost materials for the removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solutions is currently an urgent need in many countries. Besides, taking into account that heavy metals are not biodegradable and tend to accumulate in tissues [10], serious diseases on living organisms could be caused by long-term exposure to lead and/or nickel ions. Therefore, according to the new tendencies on circular bio-economy, the utilization of bio-based materials [11,12] such as pectin [13], chitosan [14], cellulose [15], and alginate [16] is highly encouraged for the capability of reducing heavy metal content in aqueous medium. Especially, the alginate has been attracting attention lately for its null environmental impact, ready availability of resources, and principally for its selectivity towards heavy metals such as lead and nickel [17]. The high affinity of alginate towards Pb(II) and Ni(II) deals with the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: bcordovav@uni.pe (B.M. Córdova), ana.valderrama.n@uni.edu.pe (A.C. Valderrama).

fact that this polysaccharide consists of β -D-mannuronic acid and α -L-guluronic acid, in which carboxylic groups alongside the polyguluronic chains promote an efficient interaction involving these cations [18]. Alginates could be potentially applied in environmental science [19] since most of alginate-based materials have the capability of hosting divalent cations via chelation and/or ion-exchange mechanisms. Numerous experiments have established that sorption properties of modified alginates depends on pH values [20]. The effective interaction between alginate derivatives and divalent cations is essentially attributed to the affinity rules described by Pearson's law [21]. An important fact that must be considered is that chemical modification of biopolymers has demonstrated promising results in wastewater treatment applications [21,22]. When structural changes are produced by molecules containing soft atoms, sorption properties can be considerably improved [23]. Thus, chemical modification of (bio)polymers is a new trend based on the wide range of possibilities that may be achieved with green and easy methods that are yet commercially unexploited [24,25]. However, only limited attempts have been recently made with regard to xanthation of alginate for specific applications in the decontamination of heavy metal ions from aqueous solutions [26,27]. In this context, the possibility of introducing reactive functional groups owing to the presence of hydroxyl moieties in C-2/C-3 is an option for performing xanthation, an attractive route for modifying hydroxyl-bearing biopolymers. Xanthate-modified biopolymers are easy to prepare as they are formed by reacting an organic hydroxyl-containing matrix with carbon disulfide [28]. As literature revealed, xanthates are well-known for its high affinity towards heavy metal ions in aqueous medium and hence, they are widely used in mining industry as collectors [29]. Various approaches related to xanthation of biopolymers for Pb(II) removal can be found in the literature. For instance, experiments on carbonaceous materials [30], cellulose [31], chitosan [32], and starch [33] have been performed with encouraging results. Nevertheless, very few approaches have been reported for the removal of nickel [34] and other heavy metal ions such as copper [35], cobalt [36], and chromium [37]. All these attempts focused on xanthation of biopolymers encouraged our group to continue using alginate as a matrix for xanthation [27], and especially to widen our understanding of Pb(II)/Ni(II) interactions in aqueous medium. To the best of our knowledge, this is the first time that xanthate-modified alginates are employed for the removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solutions. The importance of studying novel applications focused on the reutilization of metal-containing alginates is crucial to promote a circular economy after sorption process. For this reason, thermal properties and morphological features produced by alginate xanthation were briefly explored in this work. Characterization techniques such as Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS) gave a good description of morphological changes in xanthated alginate. Additionally, rheological properties of nickel gels were analyzed by their particular behaviour after a certain settling time. Likewise, application of thermal methods such as thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were essential tools for analyzing xanthate-modified alginates degradation. Equally important, the application of differential thermal analysis (DTG) and derivative scanning calorimetry (DeSC) was crucial for establishing accurately the enthalpy values during xanthate-modified alginate decomposition, allowing a well-controlled strategy for thermal characterization purposes.

2. Materials and method

2.1. Materials

Sodium alginate was supplied from Sigma-Aldrich and used directly without previous purification ($M_w = 110$ kDa & $M/G = 1.51$). Carbon disulfide (CS_2) was purchased from Panreac, whereas sodium hydroxide, potassium hydroxide and lead nitrate $Pb(NO_3)_2$ were supplied from Merck. The nickel salt $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ was purchased from

Mallinckrodt Baker Inc. The isopropyl alcohol and nitric acid were the only reagents of technical grade. All solutions were prepared by dissolving accurately the respective salts in deionized water previous sorption experiments in batch mode.

2.2. Xanthation of alginate

2.2.1. Xanthation of alginate for Pb(II) removal (Xan-Alg₄)

The protocol reported in this work has been described in our previous paper [27]. Approximately 2.5 g of KOH were added to 100 mL of 2.5% (w/v) alginate solution and stirred until complete base dissolution (30–60 min). Then, 10 mL of carbon disulfide were added forming a final solution of 10% (v/v). The mixture was stirred for 4 h and habitually after the first 40 min of mixing, an intense orange color it is observed, as an evidence that the xanthation is occurring. After that, the xanthated alginate was precipitated in isopropyl alcohol (1:1) and the precipitate was removed by decantation. The solid particles were washed several times with deionized water and cooled overnight at -78 °C. Finally, the obtained product denoted as Xan-Alg₄ was milled and storage at room temperature.

2.2.2. Xanthation of alginate for Ni(II) removal (Xan-Alg₅)

In this method, NaOH was employed instead of KOH and the final product was named Xan-Alg₅ as is detailed in our previous work [27]. The xanthation was carried out as following: 2.5% (w/v) sodium alginate was dissolved in water, and approximately 2.5 g of sodium hydroxide were added to 100 mL of alginate solution. This mixture was stirred for 30–60 min until complete dissolution and then, 2 mL of carbon disulfide were added forming a final solution of 2% (v/v), in which the mixture was stirred for 12 h prior precipitation in isopropyl alcohol. The precipitate was separated by decantation and deeply washed with deionized water. The sample was cooled overnight at -78 °C previous freeze-drying process. Finally, the obtained product (Xan-Alg₅) was milled and storage at room temperature.

2.3. Instrumentation

Heavy metal ions were analyzed by Atomic Absorption spectrophotometer Perkin-Elmer Analyst 200. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis was performed using a Shimadzu IR Prestige 21 spectrometer with KBr pellets. Morphology of Xan-Alg₄ was studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM, HITACHI-SU 8230) and energy dispersive spectroscopy (EDS, XFlash FlatQUAD). Rheological measurements were performed using a Kinexus Ultra+ oscillatory rheological equipment (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). For the analysis of Xan-Alg₅-Ni, two sets of experiments were conducted keeping the same 1.00 mm gap between two 20 mm parallel plates at 25 °C. In the first one, a frequency sweep experiment was performed varying the frequency from 0.05 to 10 Hz at a constant strain of 1%. The other experiment comprises a strain sweep at a constant frequency of 1 Hz. In both experiments the storage (G') and the loss (G'') moduli were calculated as a function of frequency or strain, respectively.

2.4. Sorption experiments

The removal of Pb(II) and Ni(II) was examined in 50 mL plastic tubes at 20 ± 0.1 °C under batch system (thermostatic shaking bath DAIHAN Scientific). After shaking time of 12 h at 100 rpm, the colloidal particles formed during the sorption process were allowed to settle down for 12 h prior quantification of the heavy metals. The main characteristic of Xan-Alg₄ was evidenced in the excellent properties shown during chelation-flocculation process owing to the high stability of the xanthate metal compound. Interestingly, Xan-Alg₅ exhibited a particular behaviour owing to gel particles formation after interaction with nickel ions. Hence, in both cases, the supernatant solid particles were not removed before analysis by absorption atomic spectrophotometer. The

removal percentage (%R) and adsorption capacity (q_e) were calculated using Eqs. (1) and (2):

$$\%R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (2)$$

where C_o and C_e are the initial and equilibrium concentration (mg L^{-1}) of Pb(II) and Ni(II) in the solutions before and after sorption process, respectively; V is the volume (L) and m is the amount of xanthate-modified alginate added (g).

3. Results and discussions

3.1. Characterization of xanthated alginates

3.1.1. FT-IR analysis by second derivative

The FT-IR technique is a powerful tool for identifying some functional groups in modified structures after chemical treatment [38]. The IR spectra of both, Xan-Alg₄ and Xan-Alg₅ are very similar (Fig. 1a) with the broad band assigned to O—H stretching vibration centered at 3442 and 3469 cm^{-1} respectively. Slightly difference in the shape of both xanthate-modified alginates (in this zone) could be an indicative

that Xan-Alg₅ has been modified more efficiently than Xan-Alg₄ by the attaching of carbon disulfide through the hydroxyl groups in C2/C3. The prolonged stirring time during xanthation of Xan-Alg₄ could have induced that xanthate groups revert back to the alcohol form [39]. In both cases, that weak signals attributed to aliphatic chains typical of C—H stretching vibrations [40] are located at the same wavenumber of 2926 cm^{-1} . The presence of the two characteristic bands at around 1650–1605 cm^{-1} and 1459–1409 cm^{-1} are attributed to asymmetric and symmetric vibrations of carboxylate groups [40]. The strong bands at 1127–1121 cm^{-1} and 1033–1023 cm^{-1} are associated to C—O and C—O—C stretching vibrations of pyranose in mannuronic acid [41]. It is interesting to note that Xan-Alg₄ reveal a small sharp band at 829 cm^{-1} , whereas Xan-Alg₅ shows the same band at 845 cm^{-1} . These signals could be attributed to alginate xanthation since the shoulder at 810 cm^{-1} is characteristic of mannuronic acid blocks. Additionally, a strong band at 602 cm^{-1} is observed in Xan-Alg₅, whereas Xan-Alg₄ shows the same band at 620 cm^{-1} . In both cases we believe that the origin of these bands is associated to the presence of carbon disulfide into the alginate backbone. These conclusions were reached based on FT-IR experiments of Xan-Alg₅ after interaction with a metallic specie like nickel ions (Xan-Alg₅—Ni). For comparison purposes, Fig. 1b displays both spectra in which the band at 602 cm^{-1} has been clearly affected by nickel ions as well as the band at 845 cm^{-1} (which is not present anymore). Besides, the band associated to alcohol groups in the nickel-xanthate alginate confirms that conversion of xanthate groups

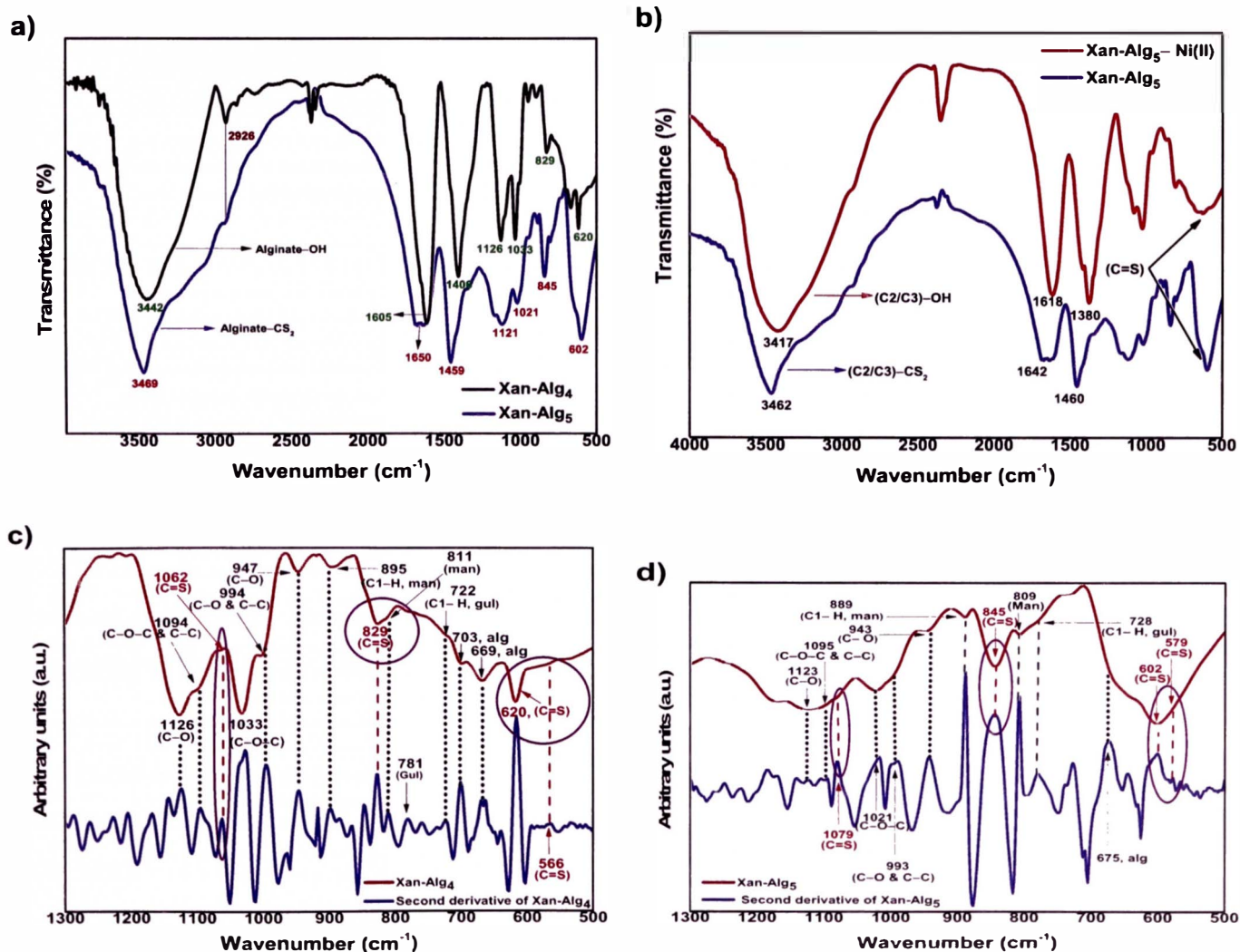


Fig. 1. FT-IR spectra of both Xan-Alg₄ and Xan-Alg₅, b) comparison of FT-IR spectra of Xan-Alg₅ before and after interaction with Ni(II) in aqueous medium. Second derivative spectra of c) Xan-Alg₄ and d) Xan-Alg₅.

into hydroxyl groups (as occurred with Xan-Alg₄) may be influenced by the 12 h of stirring time, in addition to other 12 h of settling time. In agreement to these outcomes, we believe that strong interactions between sulphur atoms from the xanthate group and nickel ions are taking place under the stated conditions. Additionally, the participation of the carboxylate groups is also possible as both, symmetric and asymmetric bands shifted to lower wavenumbers. The asymmetric band was shifted from 1460 to 1380 cm⁻¹; this band was strongly affected in comparison with the symmetric form (from 1642 to 1618 cm⁻¹). Also, the sharp band at 845 cm⁻¹ vanished as a consequence of nickel ion interactions. This fact seems to indicate that xanthate groups alongside the polymeric chains are interacting with nickel ions.

Aiming to prove the presence of the characteristic absorption bands concerning $-(C=S)-S-H$ moiety, the analyses of both xanthate-modified alginates by second derivative FT-IR were performed in the range of 1200–500 cm⁻¹. The application of this technique for identifying relevant bands characteristic of alginates is described elsewhere [40]. It is expected that the characteristic functional groups of xanthates are present in the range of 1250–1200 cm⁻¹, 1140–1110 cm⁻¹, and 1070–1020 cm⁻¹ [33]. However, the existence of strong overlapping bands in the unmodified alginate restricted our investigation to the interval ranging from 1130 cm⁻¹ to 500 cm⁻¹. The normal and second derivative spectra (in the fingerprint region) of sodium alginate is depicted in Fig. S1. Regarding xanthation of polysaccharides, a small shoulder at 992 cm⁻¹ has been shown in the normal spectrum of xanthate-modified magnetic chitosan [42]. In the case of xanthated alginates, a band at 991 cm⁻¹ attributed to C–O and C–C stretching vibrations was detected by using the second derivative in Xan-Alg₄ and Xan-Alg₅ spectra (Fig. 1c and d, respectively). In addition to this, the bands at 1062 cm⁻¹ (Xan-Alg₄) and 1079 cm⁻¹ (Xan-Alg₅) indicate that xanthate group may be bound to alginate. These bands are assigned to C=S/S–C–S movements and have also been reported when xanthation was performed on chitosan (1071 cm⁻¹) [32] and cellulose (1024 cm⁻¹) [31]. Nevertheless, this band is not usually well-defined because of the overlapping with C–O–C stretching vibration characteristic of polysaccharides [42]. As was mentioned, the band in the range of 845–829 cm⁻¹ can be attributed to the presence of xanthate groups considering that C=S stretching vibration is commonly found in this region [43]. Moreover, this band has been reported when glucomannan from Konjack's plant (868 cm⁻¹) was xanthated for application on Cu (II) removal [35]. In our work, an intense signal at 845 cm⁻¹ corresponding to Xan-Alg₅ may have the same vibration as the band at 829 cm⁻¹ reported in Xan-Alg₄. The experimental evidence suggests that the formation of xanthate group was successfully achieved in alginate according to our protocol. Furthermore, the band observed in both xanthate-modified alginates around 618–602 cm⁻¹ is associated to the ν_1 band of carbon disulfide (at 655 cm⁻¹) [44] in agreement with the literature [37,42]. Then, the characteristic band of alginate was found at 668 cm⁻¹ (Fig. S1) which is also observed in xanthated alginates. Despite the application of second derivative FT-IR technique, the band at 580 cm⁻¹ assigned to C–S bond [31] is not well-defined in the spectra of xanthate-modified alginates.

3.1.2. FESEM/EDS analysis

Aiming to study the morphological and surface characteristics of xanthate-modified alginates, a representative micrograph of Xan-Alg₄ is given in Fig. 2a. Based on this image can be concluded that xanthation process leads to formation of irregular and heterogenous surface usually produced by strong bases like hydroxides [45]. On the other hand, the raw material presents a smooth, compact, and regular surface (further information can be found in a previous work [46]) which is characteristic of M-rich alginates [47]. This result agrees with the percentage of mannuronic acid composition of 60.3% and M/G ratio of 1.51. In addition, Xan-Alg₄ at higher magnification reveals an homogeneous and cracked surface throughout the structure, probably as a consequence of xanthation (Fig. S2). The elemental composition of Xan-Alg₄ obtained

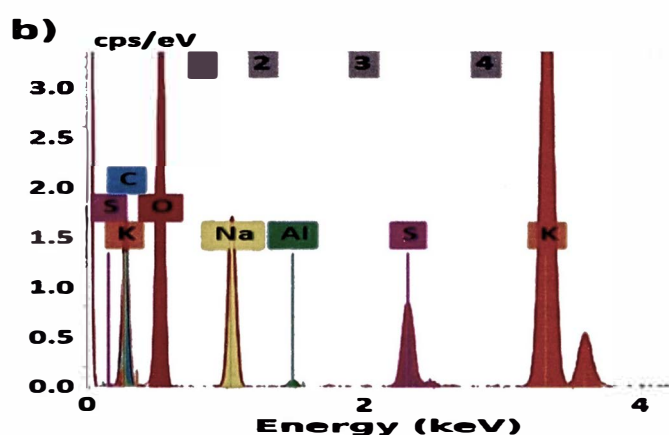
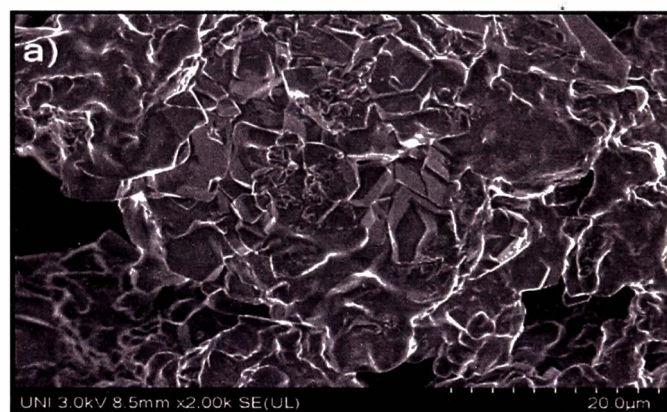


Fig. 2. a) Micrograph of Xan-Alg₄ at 20 μm of magnification and b) its respective EDS spectrum.

through EDS analysis shows the presence of sulphur and potassium due to the modifying agent and type of base employed during the alginate xanthation. The degradation of alginate caused by the aggressive attack of sodium hydroxide tends to produce side reactions such as oxidation and elimination [48]. Then, oxygenated moieties are highly possible to be produced on xanthated alginates. This fact considerably changes the intensity of the signal attributed to carbon atoms in the structure of Xan-Alg₄ compared to alginate, C (w/w %) of 19.8 and 36.0 respectively. The EDS spectrum (Fig. 2b) shows a higher oxygen content in comparison to its native form, as previously reported [49,50].

3.2. Sorption experiments

3.2.1. pH and dosage effect

An important parameter to establish during the (ad)sorption of heavy metal ions as well as other pollutants is the pH. The binding ability of alginate depends strongly on the protonation of some functional groups taking into account that alginate is not normally a porous material. As depicted from Fig. 3a, pH 5 is the most favorable value for the sorption of Pb(II) since a 49% of removal percentage was reached. By contrast, at lower pH values occur a strong competition between H⁺ and Pb²⁺ for active sites. This fact has been checked by the removal percentage reached around 8% and 25% at pH 2 and pH 3, respectively. As expected, the precipitation of lead occurs at pH > 6 in accordance with the formation of insoluble hydroxides. Thus, the removal percentage considerably increases up to 90% since the adjustment of pH to basic conditions enhance the chemical precipitation, although this phenomenon can also inhibit the removal of Pb(II) when high concentration levels of this metal (around 500 mg L⁻¹) are present in water. In the

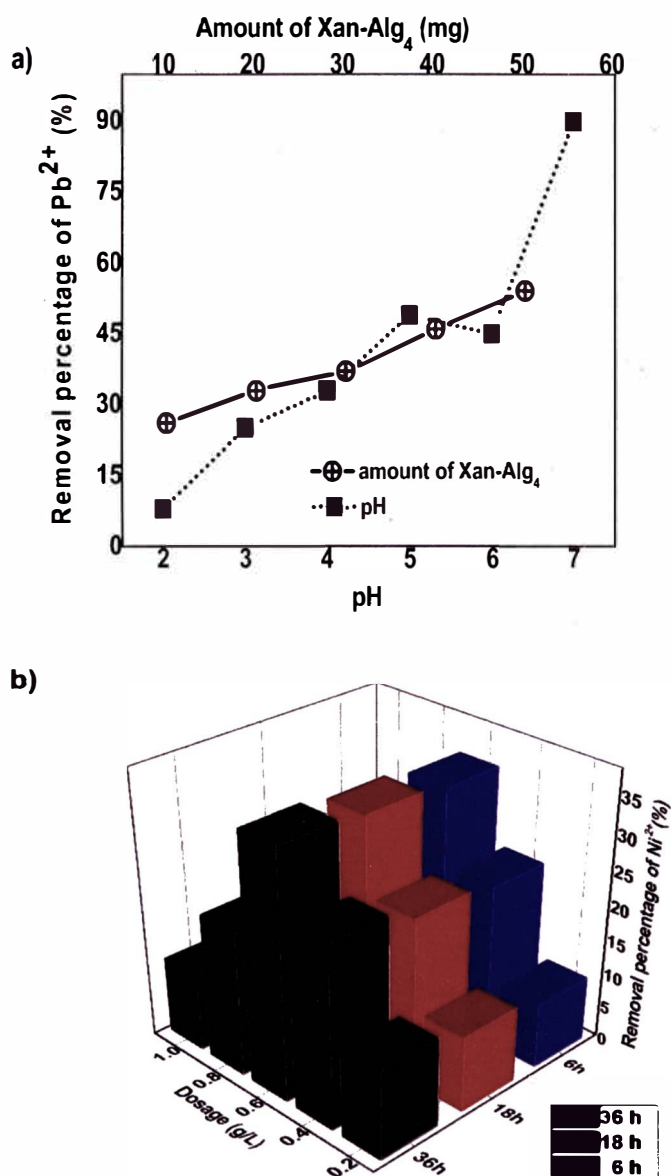


Fig. 3. a) pH and dosage effect of Xan-Alg₄ on Pb(II) removal (100 mg L⁻¹). b) The amount of Xan-Alg₅ was varied from 10 to 50 mg and evaluated after 6, 18 and 36 h of settling time.

case of Xan-Alg₅, the removal percentage practically kept constant from pH 3 to pH 7 (8–16%) when nickel ions were tested. In Fig.S3 is observed this tendency associated to an inner-sphere mechanism [51], whereas the elimination of lead by Xan-Alg₄ is probably ruled by an outer-sphere mechanism considering the feasibility of ion exchange reaction between K⁺ and Pb²⁺. Additionally, Xan-Alg₅ exhibited a remarkably increase on nickel removal from 16% (pH 7) up to 80% when pH = 9. This result indicates that insoluble hydroxides are causing undesired effects on nickel removal and thus, pH 7 was selected for all batch experiments regarding nickel ions. The amount of Xan-Alg₄ showed almost a linear relationship between 10 and 50 mg. This tendency was explained by the fact that with an increase in the dose (Fig. 3a), more binding sites are available for lead removal. In the case of Xan-Alg₅, saturation reached a stable value at 30 mg (0.6 g L⁻¹). Aiming to obtain reliable results, the dosage effect analysis using Xan-Alg₅ was conducted after a settling time of 6 h, 18 h, and 36 h. As depicted from Fig. 3b, the highest removal percentage was obtained using 30 mg with a difference of 2% between 36 h and 6 h (35% and 33%, respectively). Based on this, the effect of settling time during sorption of Cd(II) was tested aiming to investigate if this tendency depends exclusively on the type of metal ion. Predictably, the settling time is a crucial factor that must be taken into consideration prior analysis of a specific heavy metal ion. Fig.S4 shows

that 6 h of settling time is not enough to reach the equilibrium because the curve shape was not predictable, and we assume that adsorption-desorption mechanisms are taking place in the first few hours. Interestingly, at 36 h of settling time an increase from 35% to 95% was reached when the amount of Xan-Alg₅ was varied from 10 to 30 mg. What is more, the plateau typically presented in saturated materials was only observed when Xan-Alg₅ was tested for Cd(II) in the range of 10 mg to 50 mg at 36 h of settling time.

3.2.2. Effect of initial concentration and isotherms

The effect of initial concentration of Pb²⁺ and Ni²⁺ was evaluated because is imperative to select the optimum conditions for enhance the sorption process of new alginate-based materials for real applications. The efficiency on Pb(II) removal was explored in a wide range of concentrations (25, 100, 245, 460 and 680 mg L⁻¹) as well as nickel ions (15, 60, 110, 285 and 505 mg L⁻¹). In Fig. 4a is evident that around 100 mg L⁻¹ both xanthate-modified alginates reached its best performance with 45% ($q_e = 113 \text{ mg g}^{-1}$) and 15% ($q_e = 84 \text{ mg g}^{-1}$) for Pb(II) and Ni(II) removal, respectively. For concentrations higher than 100 mg L⁻¹, the removal percentage decreased until 27% and remained constant although the adsorption capacity increased from 112 to 462 mg g⁻¹ for lead ions (a similar situation occurred with nickel ions). These results suggest that the initial concentration of heavy metals should be measured through the removal percentage [52]. An increase in the concentration of lead and nickel ions, interactions between negative charged functional groups of xanthate-modified alginates and positive ions are promoted. This kind of solute-matrix interaction was reported elsewhere during the removal of Pb(II) [53] and Ni(II) [54] from aqueous solutions. In this context, it might be possible that xanthate groups attached to alginate backbone are also participating through the chelation/ion-exchange and gelation mechanisms, with Pb(II) and Ni(II), respectively. In case of lead removal is probably that potassium (an exchangeable ion) is acting as counterion of negative charged xanthate groups since discouraging results were obtained when xanthation of alginate was performed with NaOH. This phenomenon can be rationalized using the soft-hard acid-base theory and confirmed by the presence of potassium in the EDS spectrum. It is noteworthy that Xan-Alg₄ is capable of removing lead ions at relatively low concentrations levels (around 100 mg L⁻¹). This fact is an indicative that active sites in the modified polysaccharide are predispose to be occupied without existing a saturation as occurs with other chelating agents [46]. Probably, the small chains of alginate oligomers are able to interact in a better way with divalent cations rather than long chains usually found in unmodified alginates. Based on these results we reached the conclusion that both xanthate-modified alginates show its best performance on lead and nickel removal when the initial heavy metal ion concentration is around 100 mg L⁻¹. For a better understanding of the sorption processes of Pb(II) and Ni(II) onto xanthated alginates, it is imperative to study the (ad)sorption equilibria at constant temperature. It is a well-known fact that Langmuir and Freundlich isotherms are widely used for evaluating the sorption properties of biosorbents [55]. Hence, the isotherms obtained in Fig. 4b were fitted to these models and valuable conclusions were reached. First of all, the flocculation of Xan-Alg_n-M was reached after 12 h of settling time previous shaking at 100 rpm in a water bath at 20 °C for 12 h. Due to the intrinsic nature of both xanthate-modified alginates as chelating agents rather than adsorbent materials, kinetics of the flocculation process is out of the scope of this paper. In spite of the typical non-soluble behaviour of xanthate-modified polymers, Xan-Alg₄ is capable of being solubilized in water where a non-soluble product, which can be carefully removed by decantation, was obtained. As depicted in Fig. 4c, the lack of correlation between the model and experimental data gave unexpected results (negative value of q_m). This fact could be attributed to the chelation-flocculation process involved in Pb(II) sorption on Xan-Alg₄, while a different behaviour in comparison to the performance exhibited previously by Xan-Alg₄ was shown by Xan-Alg₅ after Ni(II)

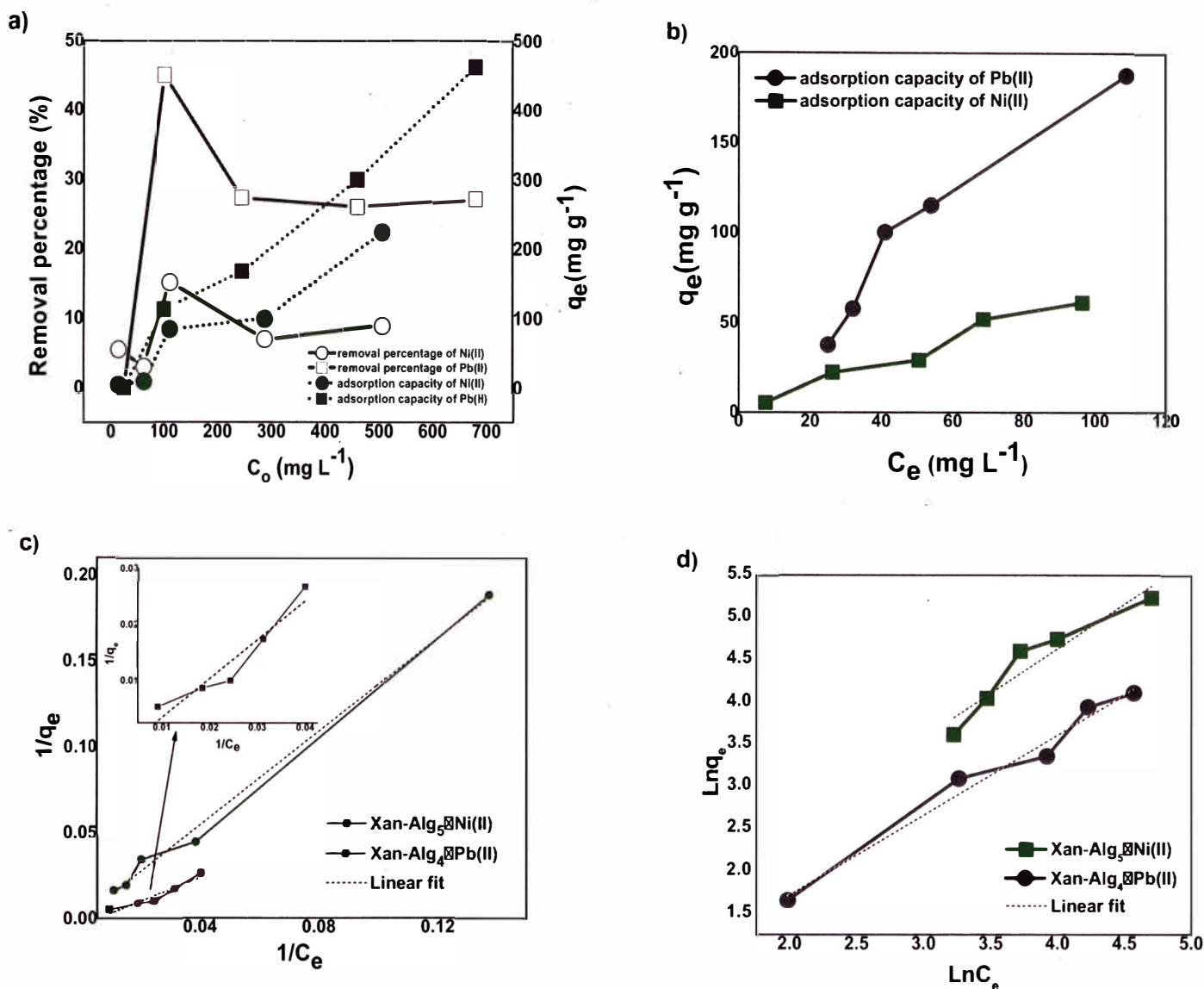


Fig. 4. a) The effect of initial concentration in the range of 10–700 mg L⁻¹. b) Sorption isotherms at room temperature using 10 mg of xanthate-modified alginates, 100 rpm of shaking time and 12 h of settling time.

removal (Table 1). In the case of nickel derivatives, at a macroscopic level was observed a precipitate physically comparable to a gel matrix. This striking result encouraged us to explore the rheological properties of nickel derivatives, which will be briefly discussed in the next section. In both cases is probably that chelation-flucclulation process would be the principal route for lead and nickel ions removal through the formation of chemical bonds involving the carboxylate groups of alginate oligomers with a great contribution of xanthate groups. This hypothesis is in agreement with the results obtained by FT-IR technique in which is clearly observed the two characteristic bands of carboxylate groups

(asymmetric and symmetric stretching vibrations) concerning the alginate (oligomers), as well as the characteristic bands of xanthate groups affected by nickel ions. The essential role of carboxylate group during chelation-flocculation process through O—Pb interactions in thiosemicarbazide modified-alginate was demonstrated by our group using FT-IR technique [46]. Also, the presence of the counter ion of the base must be taken into consideration since the removal of lead ions was lower when NaOH was employed instead of KOH (results are shown elsewhere [27]). Thus, ion exchange reactions between Pb²⁺ and K⁺ adhered onto Xan-Alg₄ surface is reasonable. This kind of mechanism for adsorption of Pb(II) was proposed by C. Wang et al., [31] in which lead ions interact with xanthate groups via chelation mechanism and ion exchange with sodium ions. It is probably that a similar mechanism is taking place with Xan-Alg₄ and Pb²⁺ (r₊ ≈ 1.19 Å) due to the comparable size with K⁺ (r₊ ≈ 1.32 Å) rather than Na⁺ (r₊ ≈ 1.02 Å). On the contrary, assuming an octahedral system for Ni²⁺ (r₊ ≈ 0.69 Å), the affinity of Xan-Alg₅ (which was prepared using NaOH) towards Ni²⁺ is closely related to the Pearson's law and the clear preference of ion exchange reactions between species with similar radii. This fact could explain why xanthation using KOH is the best option for removing Pb²⁺ since K⁺ ions tend to exchange positions on biopolymers structure because ionic radii are alike. A similar situation is probably occurring with xanthate-modified alginates prepared using

Table 1
Parameter of the Langmuir and Freundlich isotherm for the sorption of Pb(II) and Ni(II) using xanthate-modified alginates.

Model	Xan-Alg _n -M	Isotherm constants		
Langmuir	Abbreviation	q _m (mg g ⁻¹)	b (10 ⁻⁴ L mg ⁻¹)	R ²
	Xan-Alg ₅ -Ni	1250	5.87	0.9945
Freundlich	Abbreviation	K _f (L mg ⁻¹)	n	R ²
	Xan-Alg ₅ -Ni	2.7233	0.9499	0.9102
	Xan-Alg ₄ -Pb	0.7087	1.0599	0.9786

NaOH and its high affinity for nickel ions, as was experimentally demonstrated. Furthermore, point of zero charge analysis [56] shown in Fig. 5 indicates that nickel and lead ions are predisposed to interact with xanthate-modified alginates via ion exchange mechanism. With all these findings, the Freundlich model depicted in Fig. 4d was discarded because n values below 2 represents poor adsorption properties [57] (see Table 1).

3.3. Characterization of nickel derivative

3.3.1. Gel analysis

After waiting an appropriate time, Xan-Alg₅ form a gel-like structure with nickel ions, as was confirmed by oscillatory rheology. In a wide range of frequency sweep ranging from 0.05 to 10 Hz, the material reveals a solid dominant visco-elastic region, as shown in Fig. 6a, where the G' (storage) modulus is higher than the G'' (loss) modulus in the whole range of frequencies. Likewise, from the strain sweep experiment, the nickel derivative exhibits a viscoelastic linear response up to 4% of deformation (Fig. 6b displays G' values higher than G''). If the material deformation continues, the gel structure starts to fail and the moduli tendency inverted, and consequently G'' becomes higher than G' .

3.3.2. Thermal properties

Thermal analyses on xanthated alginate before and after interaction with nickel ions were performed with the objective of obtaining vital information related to the events that occur at different temperature values. Concerning this topic, alginate-based films loaded with nickel and copper have been prepared with excellent flame-retardant properties [58]. The capability of using alginate derivatives as flame retardant deals with the fact that divalent cations play the role of linking the alginate matrix through the egg-box model. What is more, the xanthate group attached to alginate backbone could also promote the interaction between alginate and nickel ions. In order to study the possibility of using Xan-Alg₅-Ni as an additive for flame retardant applications, Fig. 7a shows the thermal profile of both biopolymers. In the case of Xan-Alg₅, two steps of mass loss are observed, while four steps occur after interaction with nickel ions. These asseverations were confirmed in Fig. 7b by using DTG analysis in order to exactly discriminate the initial and final process for each event. First, the onset thermal degradation of Xan-Alg₅ was observed at 36 °C while for Xan-Alg₅-Ni this value was reached at 58 °C. For Xan-Alg₅ the first step is basically because of the evaporation of volatile compounds that are present in Xan-Alg₅ as side products. Then, the dehydration process finishes at approximately 129 °C where adsorbed and covalently bond water were released from the material. While for Xan-Alg₅-Ni is observed an increase in the end on this process reaching a value of 219 °C. Finally, two more steps corresponding to a significant degradation of the metallic derivative take place with mass loss values around 25.9% and 31.4% at 297 °C and 394 °C, respectively. On the other hand, the collapse of Xan-Alg₅ structure begins at 204 °C and finishes at 247 °C with a mass losses of 9.5% and 29.6% by a two-step process. The profile of the curve observed during water evaporation may be attributed to the fact that 3D

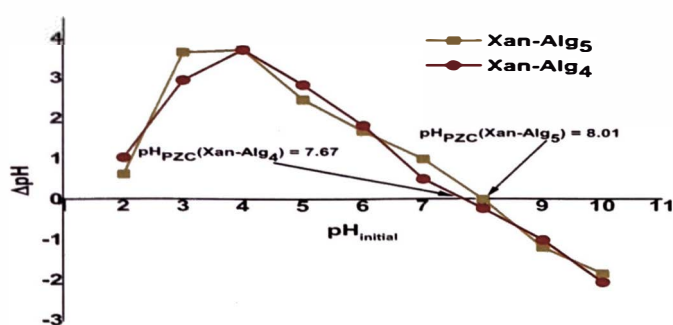


Fig. 5. Analysis of point of zero charge in 0.01 mol L⁻¹ NaCl.

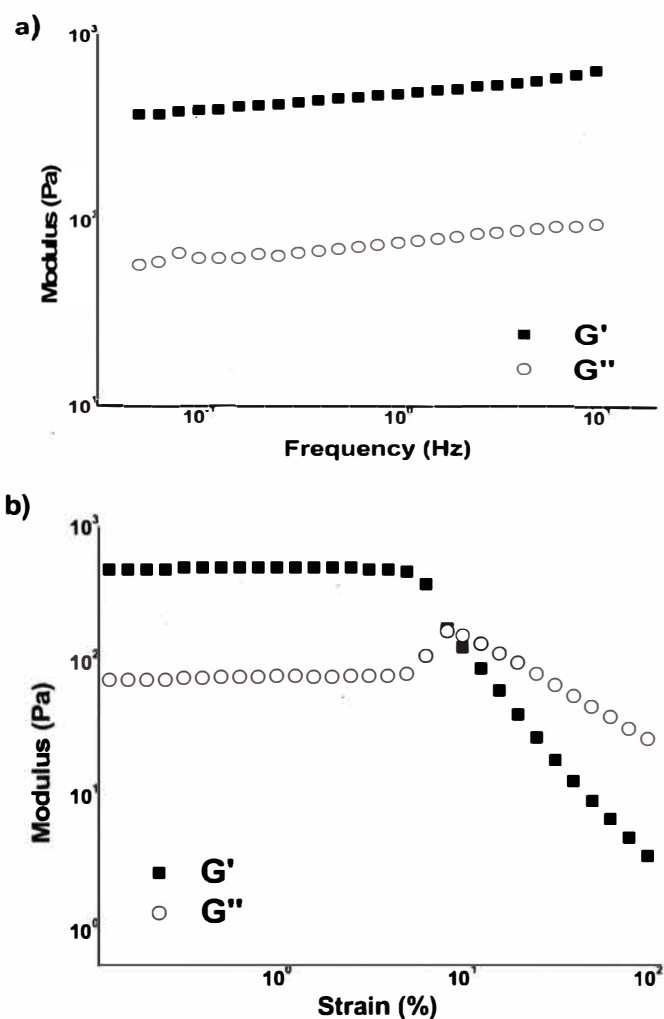


Fig. 6. Rheological characterization of Xan-Alg₅-Ni gel-like material. Both experiments were performed at 25 °C: a) frequency sweep from 0.05 to 10 Hz at constant strain of 1% and b) strain sweep ($\gamma = 0.1$ -110) at a constant 1 Hz frequency.

networks are formed after interaction between biopolymeric structures and metal ions, forming a gel-like material which produces a tortuous pathway that delay the water release. Also, metal-biopolymer interactions could be responsible for the stability of the Xan-Alg₅-Ni sample in comparison with Xan-Alg₅, as the remaining mass is always greater in the metal-loaded alginate. At high temperatures, both materials tend to behave similar due to the complete degradation of organic matter but keeping only a slight difference associated to the remaining nickel on metal-loaded alginate sample. It is possible to state that interactions of nickel ions with xanthate-modified alginate was crucial to improve the thermal properties encouraging by this way the study of this material for novel application as eco-friendly flame retardant material.

Alternatively, DSC and DeSC (derivative scanning calorimetry) have been widely used for characterization of onset and endset temperatures as well as enthalpy values (ΔH) in synthetic polymers [59]. Therefore, these methods were applied trying to obtain indispensable information related to the thermal behaviour of Xan-Alg₅ and its metal derivative. DSC analysis was accompanied by TGA measurements because the mass loss often produces exo/endothemic processes. In that sense, Fig. 7c displays the DSC curve of Xan-Alg₅ in which is exhibited two phenomena predicted by TGA analysis. Whereas the DTG was a useful tool to assign the corresponding temperatures in the DSC analysis (Fig. 7d). Owing to nickel interactions in the bulk of the biopolymeric matrix, no relevant information was acquired by this technique considering that its respective DSC curve is practically clean of exo/endothemic events. One of the most striking result is shown in the inset of

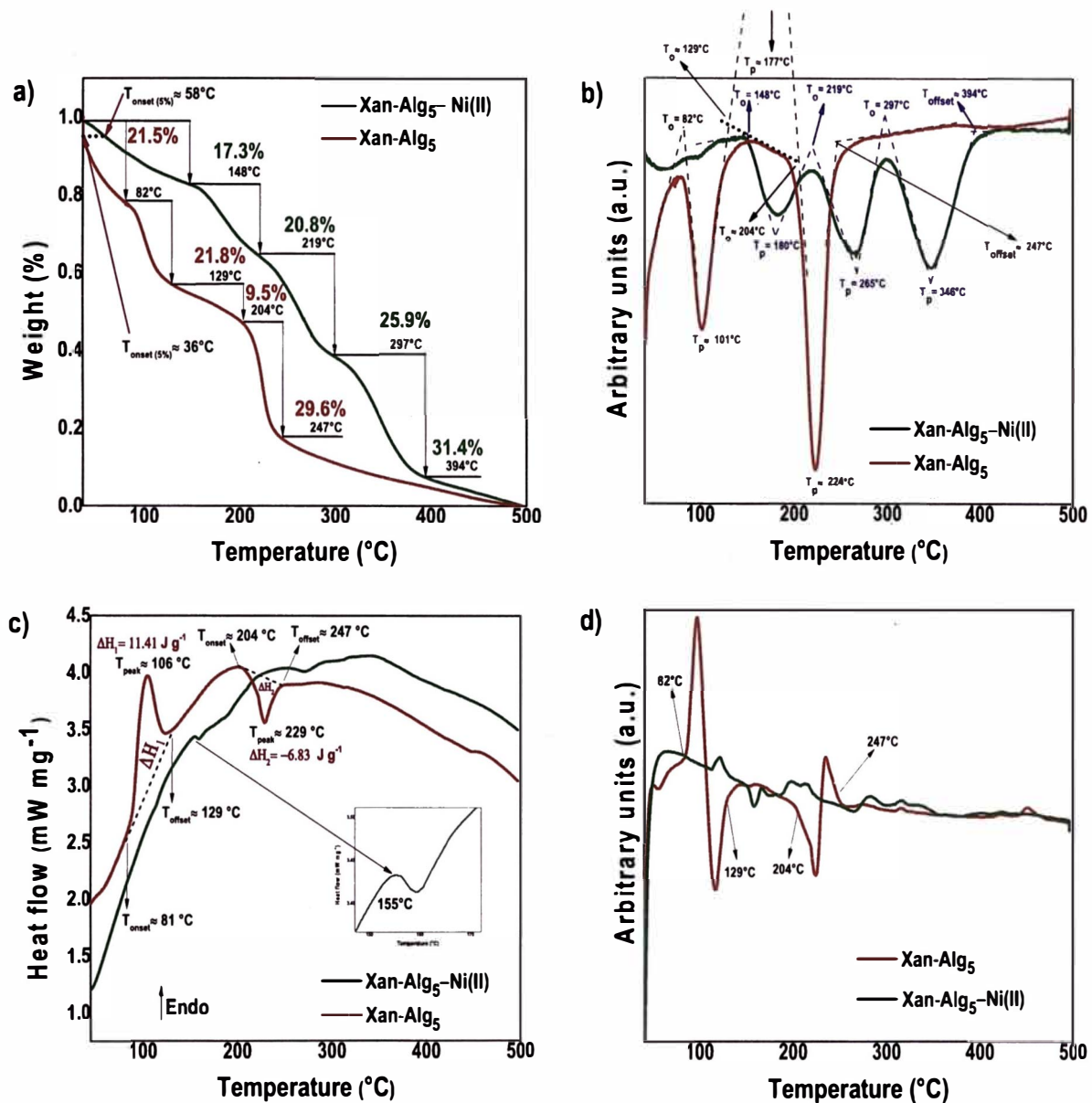


Fig. 7. Thermal analysis of Xan-Alg₅ and Xan-Alg₅-Ni: Mass loss was evaluated by a) TGA and b) DTG. Enthalpy changes were determined by using c) DSC and d) DeSC analyses.

Fig. 7c, in which the peak of the dehydration is not well-defined. This situation could be explained by the impossibility of releasing water molecules into the environment as they are embedded in the polymeric matrix. The lack of nickel ions interacting with carboxylate and/or xanthate groups from Xan-Alg₅ produce considerable enthalpy changes due to dehydration and collapse of biopolymeric structure, as is observed in Fig. 7c (orange line). Both events can be thermodynamically described with ΔH_1 and ΔH_2 values. In the first case, the positive value of 11.41 J/g means that Xan-Alg₅ needs some energy to be able of releasing water molecules adhered to the structure. In contrast, the exothermic process $\Delta H_2 = -6.83$ J/g is explained by the energy released by breaking C—H bonds and breaking up the C—O—C glycosidic linkages [60].

4. Conclusions

To sum up, our experiments confirm the great potential of using xanthate-modified alginate for the removal of Ni(II) ions for further application of metal-containing derivative as flame retardant additive. Likewise, encouraging results were obtained for the removal of Pb(II)

ions but is necessary to carry out more analysis to find suitable applications of metal-containing derivative. Batch experiments showed that optimum conditions for the removal of Pb(II) ions were reached in the range concentration of 25–100 mg L⁻¹, pH 5 and dosage of 1 g L⁻¹. On the other hand, for the removal of Ni(II) the best performance was in the range of 60–110 mg L⁻¹, pH 7, dosage of 0.6 g L⁻¹, and a settling time of 6 h. Finally, rheology measurements demonstrated that Xan-Alg₅-Ni is a visco-elastic matrix in which thermal properties can be enhanced considerably owing to the presence of nickel ions into the biopolymeric structure.

CRedit authorship contribution statement

Author	Credit author statement
Bryan M. Córdova	Conceptualization (original idea), writing-original draft and methodology.
Gian C. Infantas	Sorption experiments on Pb(II) removal.

(continued)

Author	Credit author statement
Sergio S. Mayta	Sorption experiments on Ni(II) removal.
Ronny G. Huamani	Graphical abstract, FT-IR analysis and review.
Juan C. Montes de Oca	Rheological analysis and review.
Flavio Vinicius C. Kock	Figures, FT-IR data, review and visualization
Ana C. Valderrama Negrón	Funding acquisition, project administration, resources and review.

Acknowledgement

This work was supported by the the Ministry of Education (MINEDU) of Peru through the inter institutional cooperation agreement between MINEDU (N° 401-2017-MINEDU) and The National University of Engineering (UNI) as well as the Master of Science Program (N° 208-2015-FONDECYT). The authors Bryan M. Córdova and Ronny G. Huamani are thankful to the Escuela Central de Posgrado and Rectorado UNI for supporting the research stay in NTNU, Norway. The author Flavio Vinicius Crizostomo Kock would like to thanks the FAPESP Brazilian agency (2018/16040-5) for the financial support. Also, Juan Montes de Oca acknowledges the financial support given by CONCYTEC/FONDECYT and Grupo Banco Mundial under the contract number N° 032-2019-FONDECYT-BM-INC.INV. Finally, all authors would like to express sincere gratitude to Prof. Kurt Ingar Draget and PhD Catherine Taylor Nordgård, for kindly providing the rheological analysis of Xan-Alg₅-Ni.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.190>.

References

- Arévalo-Gardini, C.O. Arévalo-Hernández, V.C. Baligar, Z.L. He. Heavy metal accumulation in leaves and beans of cacao (*Theobroma cacao* L.) in major cacao growing regions in Peru, *Sci. Total Environ.* 605–606 (2017) 792–800, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.122>.
- R. Kahhat, E. Parodi, G. Larrea-gallegos, C. Mesta, I. Vázquez-rowe, Environmental impacts of the life cycle of alluvial gold mining in the Peruvian Amazon rainforest, *Sci. Total Environ.* 662 (2019) 940–951, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.246>.
- J.A. Rosales-Rimache, N.E. Malca, J.J. Alarcón, M. Chávez, M.A. Gonzáles, Daño genotóxico en trabajadores de minería artesanal expuestos al mercurio, *Rev. Peru. Med. Exp. Salud Pública* 30 (4) (2013) 595–600.
- Chavez Manuel, Evaluación de dos técnicas analíticas para el sur del Peru, *Rev. Perú Med. Exp. Salud Pública* (2009) 20–26.
- J. Astete, W. Cáceres, M. del C. Gastañaga, M. Lucero, I. Sabastizagal, T. Oblitas, J. Pari, F. Rodríguez, Intoxicación por plomo y otros problemas de salud en niños de poblaciones aledañas a relaves mineros, *Rev. Peru. Med. Exp. Salud Pública* 26 (2009) 15–19.
- X. Zeng, M. Xu, J. Li, Examining the sustainability of China's nickel supply: 1950–2050, *Resour. Conserv. Recycl.* 139 (2018) 188–193, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.011>.
- K. Nakajima, K. Nansai, K. Matsubae, M. Tomita, W. Takayanagi, T. Nagasaka, Global land-use change hidden behind nickel consumption, *Sci. Total Environ.* 586 (2017) 730–737, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.049>.
- M.K. Hasan, A. Shahriar, K.U. Jim, Water pollution in Bangladesh and its impact on public health, *Heliyon* 5 (2019). e02145, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.02145>.
- B. Kruszewski, M.W. Obiedziński, J. Kowalska, Nickel, cadmium and lead levels in raw cocoa and processed chocolate mass materials from three different manufacturers, *J. Food Compos. Anal.* 66 (2018) 127–135, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.12.012>.
- M. Ahmaruzzaman, V.K. Gupta, Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13589–13613, <https://doi.org/10.1021/ie201477c>.
- J. Wang, C. Chen, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 195–226, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>.
- J. Wang, C. Chen, Biosorption of Heavy Metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A Review, 24, 2006 427–451, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001>.
- M. Karmakar, H. Mondal, M. Mahapatra, P. Kanti, Pectin-grafted terpolymer superadsorbent via N – H activated strategic protrusion of monomer for removals of Cd(II), Hg(II), and Pb(II), *Carbohydr. Polym.* 206 (2019) 778–791, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.032>.
- S. Zhuang, Q. Zhang, J. Wang, Adsorption of Co²⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution by chitosan grafted with EDTA, *J. Mol. Liq.* 325 (2021). 115197, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115197>.
- S. Zhuang, K. Zhu, J. Wang, Fibrous chitosan/cellulose composite as an efficient adsorbent for Co(II) removal, *J. Clean. Prod.* 285 (2021). 124911, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124911>.
- C.S.C. Chiew, H.K. Yeoh, P. Pasbakhsh, P.E. Poh, B.T. Tey, E.S. Chan, Stability and reusability of alginate-based adsorbents for repetitive lead (II) removal, *Polym. Degrad. Stab.* 123 (2016) 146–154, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.022>.
- I.M.N. Vold, K.M. Vårum, E. Guibal, O. Smidsrød, Binding of ions to chitosan - selectivity studies, *Carbohydr. Polym.* 54 (2003) 471–477, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.07.001>.
- S.K. Papageorgiou, E.P. Kouvelos, E.P. Favvas, A.A. Sapolidis, G.E. Romanos, F.K. Katsaros, Metal – carboxylate interactions in metal – alginate complexes studied with FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Res.* 345 (2010) 469–473, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.010>.
- J. Yu, J. Wang, Y. Jiang, Removal of uranium from aqueous solution by alginate beads, *Nucl. Eng. Technol.* 49 (2016) 534–540, <https://doi.org/10.1016/j.net.2016.09.004>.
- A. Biochemistry, T. Davis, G. Diaz-pulido, A. Mucci, H-NMR Study of Na Alginates Extracted from *Sargassum* spp, 2003 <https://doi.org/10.1385/ABAB>.
- A. Benettayeb, E. Guibal, A. Morsli, R. Kessas, Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II), *Chem. Eng. J.* 316 (2017) 704–714, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.131>.
- J. Wang, C. Chen, Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 129–141, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>.
- M. Ahmad, K. Manzoor, P. Venkatchalam, S. Ikram, Kinetic and thermodynamic evaluation of adsorption of Cu (II) by thiosemicarbazide chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.* 92 (2016) 910–919, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.075>.
- J.S. Yang, Y.J. Xie, W. He, Research progress on chemical modification of alginate: a review, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 33–39, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.048>.
- J. Wang, S. Zhuang, J. Wang, Technology Removal of Various Pollutants from Water and Wastewater by Modified Chitosan Adsorbents, vol. 3389, 2018 <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1421845>.
- Z. Tian, L. Zhang, C. Ni, Preparation of modified alginate nanoflocculant and adsorbing properties for Pb²⁺ in wastewater, *Russ. J. Appl. Chem.* 90 (2017) 641–647, <https://doi.org/10.1134/S1070427217040218>.
- B.M. Córdova, T. Venâncio, M. Olivera, R.G. Huamani-Palomino, A.C. Valderrama, Xanthation of alginate for heavy metal ions removal. Characterization of xanthate-modified alginates and its metal derivatives, *Int. J. Biol. Macromol.* 169 (2021) 130–142, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.022>.
- S.E. Bayley, T.J. Olin, R.M. Bricka, D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33 (11) (1999) 2469–2479.
- W. Maree, L. Kloppers, G. Hangone, O. Oyekola, The effects of mixtures of potassium amyl xanthate (PAX) and isopropyl ethyl thionocarbamate (IPETC) collectors on grade and recovery in the froth flotation of a nickel sulfide ore, *South African J. Chem. Eng.* 24 (2017) 116–121, <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.07.001>.
- N. Wang, P. Zheng, X. Ma, The modification of carbon materials with carbon disulfide for the removal of Pb²⁺, *Powder Technol.* 301 (2016) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.051>.
- C. Wang, H. Wang, G. Gu, Ultrasound-assisted xanthation of cellulose from lignocellulosic biomass optimized by response surface methodology for Pb (II) sorption, *Carbohydr. Polym.* 182 (2018) 21–28, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.004>.
- L. Lv, N. Chen, C. Feng, Y. Gao, M. Li, Xanthate-modified Magnetic Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) Adsorbent: Preparation, Characterization, and Performance of Pb (II) Removal from Aqueous Solution, vol. 78, 2017 485–492, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.009>.
- X. Ma, X. Liu, D.P. Anderson, P.R. Chang, Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution, *Food Chem.* 181 (2015) 133–139, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.089>.
- L. Xia, Y.X. Hu, B.H. Zhang, Kinetics and equilibrium adsorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solution using sawdust xanthate modified with ethanediamine, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 24 (2014) 868–875, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63137-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63137-X).
- J. Duan, Q. Lu, R. Chen, Y. Duan, L. Wang, L. Gao, S. Pan, Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu²⁺ ion, *Carbohydr. Polym.* 80 (2010) 436–441, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.046>.
- Y. Chen, J. Wang, The characteristics and mechanism of Co(II) removal from aqueous solution by a novel xanthate-modified magnetic chitosan, *Nucl. Eng. Des.* 242 (2012) 452–457, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.11.004>.
- N. Sankararamkrishnan, R. Sanghi, Preparation and characterization of a novel xanthated chitosan, *Carbohydr. Polym.* 66 (2006) 160–167, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.02.035>.
- R.C. Huamani-Palomino, B.M. Córdova, L.E.R. Pichilingue, T. Venâncio, A.C. Valderrama, Functionalization of an alginate-based material by oxidation and reductive amination, *Polymers* (2021) (2021) 1–15, <https://doi.org/10.3390/polym13020255>.
- S. Efrima, N. Pradhan, Xanthates and related compounds as versatile agents in colloid science, *C. R. Chim.* 6 (2003) 1035–1045, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.08.002>.
- D. Leal, B. Matsuhiro, M. Rossi, F. Caruso, FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds, *Carbohydr. Res.* 343 (2008) 308–316, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.10.016>.

- [41] A. Beratto, C. Agurto, J. Freer, Chemical Characterization and Determination of the Anti-oxidant Capacity of Two Brown Algae With Respect to Sampling Season and Morphological Structures Using Infrared Spectroscopy ... Chemical Characterization and Determination of the Anti-oxidant Capacity, 2017 <https://doi.org/10.1177/0003702817715654>.
- [42] Y. Zhu, J. Hu, J. Wang, Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan, *J. Hazard. Mater.* 221–222 (2012) 155–161, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.026>.
- [43] D.M. Wiles, T. Suprunchuk, The infrared absorption spectra of thiosemicarbazide and related compounds: NH₂ and NH vibrations, *Can. J. Chem.* 47 (1968) 1087–1089.
- [44] E.K. Plyler, C.J. Humphreys, Infrared absorption spectrum of carbon disulfide, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 39 (1947) (1934) 59–65, <https://doi.org/10.6028/jres.039.042>.
- [45] A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, C.A. Garcia, J.C.G. Moraes, E.M. Nogami, E. Lenzi, W.F. Costa, V.C. Almeida, Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: flamboyant (*Delonix regia*) pods, *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 178–184, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.013>.
- [46] B.M. Córdova, C.R. Jacinto, H. Alarcón, I.M. Mejía, R.C. López, D. De Oliveira, E.T.G. Cavalheiro, T. Venâncio, J.Z. Dávalos, A.C. Valderrama, Chemical modification of sodium alginate with thiosemicarbazide for the removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions, *Int. J. Biol. Macromol.* 120 (2018) 2259–2270, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.095>.
- [47] A. Pettignano, N. Tanchoux, T. Cacciaguerra, T. Vincent, L. Bernardi, E. Guibal, F. Quignard, Sodium and acidic alginate foams with hierarchical porosity: preparation, characterization and efficiency as a dye adsorbent, *Carbohydr. Polym.* 178 (2017) 78–85, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.022>.
- [48] A.M.M. Vargas, C.A. Garcia, E.M. Reis, E. Lenzi, W.F. Costa, V.C. Almeida, NaOH-activated carbon from flamboyant (*Delonix regia*) pods: optimization of preparation conditions using central composite rotatable design, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 43–50, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.052>.
- [49] L. Testova, K. Nieminen, P.A. Penttilä, R. Serimaa, A. Potthast, H. Sixta, Cellulose degradation in alkaline media upon acidic pretreatment and stabilisation, *Carbohydr. Polym.* 100 (2014) 185–194, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.093>.
- [50] L. Fan, L. Jiang, Y. Xu, Y. Zhou, Y. Shen, W. Xie, Z. Long, J. Zhou, Synthesis and anticoagulant activity of sodium alginate sulfates, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 1797–1803, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.038>.
- [51] S. Malamis, E. Katsou, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms, *J. Hazard. Mater.* 252–253 (2013) 428–461, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.024>.
- [52] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 209 (2014) 172–184, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [53] A. Örmek, M. Özacar, I.A. Şengil, Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: equilibrium and kinetic studies, *Biochem. Eng. J.* 37 (2007) 192–200, <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.04.011>.
- [54] A.A. Oladipo, M. Gazi, Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: central composite design and artificial neural network modeling, *J. Water Process Eng.* 8 (2015) e81–e91, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.002>.
- [55] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere* 258 (2020) 127279, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [56] B.M. Córdova, J.P.S. Cruz, Tony V. Ocampo M. R.G. Huamani-Palomino, Angélica M. Baena-Moncada, Simultaneous adsorption of a ternary mixture of brilliant green, rhodamine B and methyl orange as artificial wastewater onto biochar from cocoa pod husk waste. Quantification of dyes using the derivative spectrophotometry method, *New J. Chem.* 44 (2020) 8303–8316 <https://doi.org/10.1039/D0NJ00916D>.
- [57] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 381–394, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>.
- [58] Y. Liu, J.C. Zhao, C.J. Zhang, Y. Guo, L. Cui, P. Zhu, D.Y. Wang, Bio-based nickel alginate and copper alginate films with excellent flame retardancy: preparation, flammability and thermal degradation behavior, *RSC Adv.* 5 (2015) 64125–64137, <https://doi.org/10.1039/c5ra11048c>.
- [59] J. Garden, G. Moiroux, C. Dignac, J. Chaussy, J. Garden, G. Moiroux, C. Dignac, J. Chaussy, D. Scanning, Derivative Scanning Calorimetry: A New Highly Sensitive Method in Differential Calorimetry to Cite This Version: HAL Id: hal-01948063, 2018.
- [60] B. Sarker, D.G. Papageorgiou, R. Silva, T. Zehnder, F. Gul-E-Noor, M. Bertmer, J. Kaschta, K. Chrissafis, R. Detsch, A.R. Boccaccini, Fabrication of alginate-gelatin crosslinked hydrogel microcapsules and evaluation of the microstructure and physico-chemical properties, *J. Mater. Chem. B* 2 (2014) 1470, <https://doi.org/10.1039/c3tb21509a>.