



CENTRO DE INVESTIGACIONES BIOLÓGICAS  
DEL NOROESTE, S.C.

---

---

Programa de Estudios de Posgrado

ARSÉNICO EN ALGAS CAFÉS DEL GÉNERO *Sargassum*:  
CONDICIONES EMPLEADAS PARA SU REMOCIÓN DEL AGUA.

## T E S I S

Que para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias**

Uso, Manejo y Preservación de los Recursos Naturales  
(Orientación en Biología Marina )

P r e s e n t a

**Javier Iván Ramírez Cruz**

La Paz, Baja California Sur, septiembre de 2021.

## ACTA DE LIBERACIÓN DE TESIS

En la Ciudad de La Paz, B. C. S., siendo las 9:00 horas del día 7 del Mes de septiembre del 2021, se procedió por los abajo firmantes, miembros de la Comisión Revisora de Tesis avalada por la Dirección de Estudios de Posgrado y Formación de Recursos Humanos del Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S. C., a liberar la Tesis de Grado titulada:

**"ARSÉNICO EN ALGAS CAFÉ DEL GÉNERO *Sargassum*: CONDICIONES EMPLEADAS PARA SU REMOCIÓN DEL AGUA".**

Presentada por el alumno:

**Javier Iván Ramírez Cruz**

Aspirante al Grado de MAESTRO EN CIENCIAS EN EL USO, MANEJO Y PRESERVACIÓN DE LOS RECURSOS NATURALES CON ORIENTACIÓN EN **Biología Marina**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron su **APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.


### LA COMISIÓN REVISORA



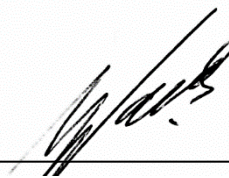
Dra. Lía Celina Méndez Rodríguez  
Co-Director de Tesis



Dra. Elisa Serviere Zaragoza  
Co-Director



Dra. Elena Palacios Mechetnov  
Co-Tutor



Dr. Matthieu Waeles  
Co-Tutor



Dra. Gracia Alicia Gómez Anduro,  
Directora de Estudios de Posgrado y  
Formación de Recursos Humanos.

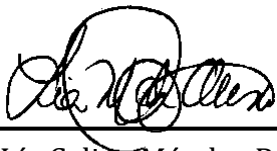
La Paz, Baja California Sur, a 24 de agosto de 2021

Los miembros del comité de tesis del estudiante JAVIER IVÁN RAMÍREZ CRUZ del Programa de Maestría en Ciencias en Uso, Manejo y Preservación de los Recursos Naturales, con orientación en biología marina, revisamos el contenido de la tesis y otorgamos el VoBo dado que la tesis no representa un plagio de otro documento como lo muestra el reporte de similitud realizado:

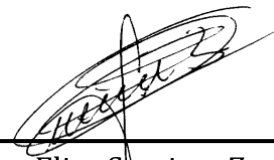
- Herramienta antiplagio: iThenticate.
- Filtros utilizados: Citas y bibliografía.
- Porcentajes de similitud: 12%. Se muestra captura de pantalla.

ADAS PARA		Citas excluidas	12%
		Bibliografía excluida	SIMILAR
Resumen de Coincidencias			
1	Internet 112 palabras Copiado el 01-Jun-2020 <a href="http://cibnor.repositorioinstitucional.mx">cibnor.repositorioinstitucional.mx</a>		1%
2	Internet 101 palabras Copiado el 14-Nov-2020 <a href="http://docplayer.es">docplayer.es</a>		1%
3	Internet 90 palabras Copiado el 04-Jun-2021 <a href="http://library.co">library.co</a>		1%
4	Internet 82 palabras Copiado el 26-Feb-2021 <a href="http://www.coursehero.com">www.coursehero.com</a>		1%
5	Internet 74 palabras Copiado el 30-Nov-2020 <a href="http://doczz.es">doczz.es</a>		1%
6	Internet 51 palabras Copiado el 01-Oct-2019 <a href="http://repositorio.unsa.edu.pe">repositorio.unsa.edu.pe</a>		<1%
7	Internet 40 palabras Copiado el 17-May-2019 <a href="http://es.scribd.com">es.scribd.com</a>		<1%
8	Internet 35 palabras Copiado el 06-May-2021 <a href="http://repositoriodigital.ipn.mx">repositoriodigital.ipn.mx</a>		<1%
9	Internet 33 palabras Copiado el 15-Oct-2020 <a href="http://peerj.com">peerj.com</a>		<1%

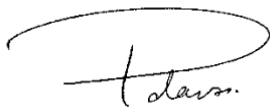
#### Firmas del comité



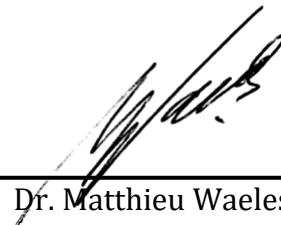
Dra. Lía Celina Méndez Rodríguez  
Co-Directora



Dra. Elisa Serviere Zaragoza  
Co-Directora



Dra. Elena Palacios Mechetnov  
Co-Tutora



Dr. Matthieu Waeles  
Co-Tutor

## **Conformación de Comités**

### **Comité Tutorial**

Dra. Lía Celina Méndez Rodríguez  
Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C.  
Co-Directora de Tesis

Dra. Elisa Serviere Zaragoza  
Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C.  
Co-Directora de Tesis

Dra. Elena Palacios Mechetnov  
Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C.  
Co-Tutora

Dr. Matthieu Waeles  
Université de Bretagne Occidentale  
Co-Tutor

### **Comité Revisor de Tesis**

Dra. Lía Celina Méndez Rodríguez  
Dra. Elisa Serviere Zaragoza  
Dra. Elena Palacios Mechetnov  
Dr. Matthieu Waeles

### **Jurado de Examen**

Dra. Lía Celina Méndez Rodríguez  
Dra. Elena Palacios Mechetnov  
Dr. Matthieu Waeles

### **Suplente**

Dra. Elisa Serviere Zaragoza

## Resumen

Concentraciones de arsénico (As) por arriba del máximo aceptable por la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994), de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , han sido registradas en pozos de agua subterránea en zonas áridas de Baja California Sur. La ingesta de agua contaminada representa un problema de salud pública. Las macroalgas cafés (Phaeophyceae, Ochrophyta), particularmente las del género *Sargassum*, han demostrado ser más eficientes para la remoción de iones metálicos comparadas con las algas verdes (Chlorophyta) o rojas (Rhodophyta). La capacidad de las algas para remover As del agua puede variar en función de la temperatura y pH del agua, la dosis o cantidad de alga empleada y el tiempo de contacto alga/As. El presente estudio tiene como objetivos 1) conocer el intervalo de la concentración de arsénico que se encuentra en especies pelágicas de sargazo y 2) conocer mediante una revisión bibliográfica que condiciones químicas, especialmente de pH, pueden mejorar la capacidad que tiene el sargazo para remover arsénico del agua. Para el primer objetivo se realizaron muestreos de sargazo pelágico de arribazón en Puerto Morelos, Quintana Roo durante el periodo de junio a agosto de 2019. Se determinó la concentración de As mediante Espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros. Los resultados indican diferencias significativas en las concentraciones de As entre especies, mes de colecta y su interacción ( $p < 0.05$ ). En relación al segundo objetivo, los estudios consultados sugieren que a un pH entre 6 y 7 el sargazo presenta una mayor capacidad de remoción de As. En este contexto, se resalta que, aunque las algas del género *Sargassum* de manera natural adsorben arsénico del medio, esta capacidad se puede ver optimizada a pH ligeramente ácidos.

**Palabras clave:** arsénico, sargazo, pH,

**ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-2614-8965>

Vo.Bo. Co-Directoradas de Tesis



Dra. Lía Celina Méndez Rodríguez



Dra. Elisa Serviere Zaragoza

## Summary

Arsenic (As) concentrations above the maximum acceptable by the Official Mexican Standard (NOM-127-SSA1-1994) of  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , have been recorded in groundwater wells in arid zones of Baja California Sur. The ingestion of contaminated water represents a public health problem. The brown macroalgae (Phaeophyceae, Ochrophyta), particularly those of the genus *Sargassum* have been shown to be more efficient for the removal of metal ions compared to the green (Chlorophyta) or red (Rhodophyta) algae. The ability of algae to remove As from water can vary depending on the temperature and pH of the water, the dose or amount of algae used and the time of contact with algae / As. The present study aims 1) to know the range of the arsenic concentration found in pelagic species of sargassum and 2) to know through a bibliographic review that chemical conditions, especially pH, can improve the ability of sargassum to remove arsenic from the water. For the first objective, samplings of pelagic sargassum were carried out in Puerto Morelos, Quintana Roo during the period from June to August 2019. The concentration of As was determined by means of atomic absorption spectrophotometry by generation of hydrides. Regards the first objective, the results indicate significant differences in As concentrations between species, collection month and their interaction ( $p < 0.05$ ). About the second objective, the consulted studies suggest that at a pH between 6 and 7 sargassum has a greater capacity to remove As. In this context, it is highlighted that, although the algae of the genus *Sargassum* naturally adsorb arsenic from the environment, this capacity can be optimized at a slightly acidic pH.

**Keywords:** arsenic, sargassum, pH

**ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-2614-8965>

Vo.Bo. Co-Directoradas de Tesis



Dra. Lía Celina Méndez Rodríguez



Dra. Elisa Serviere Zaragoza

**Dedicatoria**

**A** mis pilares, mis queridos abuelos Martha y Fidel

**R**almente este trabajo es suyo,

**S**i no fuera por sus palabras de aliento, sabios consejos y amor incondicional,

**E**ste sueño no lo hubiese podido cumplir.

**N**unca duden de lo necesarios e

**I**ndispensables que son para mí,

**C**omo persona y como profesionalista

**O**tro logro más en la vida gracias a ustedes.

## Agradecimientos

**S**in el apoyo constante de mis Co-Directoras, Dra. Lía Celina y Dra. Elisa, por su paciencia y confianza, sus consejos, pero sobre todo su disposición siempre abierta a reuniones, resolver dudas y discusiones, este proyecto no podría consolidarse. Disfrute el trabajar en equipo con ustedes, es por todo ello por lo que les estoy profundamente agradecido.

**A** mis Co-Tutores Dra. Elena y Dr. Matthieu por sus valiosos y acertados comentarios en cada reunión y revisión, gracias a ello logramos enriquecer esta tesis.

**R**econozco y agradezco las experiencias, paciencia y enseñanzas tanto en campo como en laboratorio por parte de la M. en C. Paulina Ortega Flores, M. en C. Alejandra Mazariegos Villarreal, la IBQ. Griselda Peña Armenta y el IBQ. Emerson Zúñiga Mayoral, sin duda un gran aprendizaje.

**G**racias amigos “súper conocidos” por estar tanto en el CIB como en la ardilla y hacer legendaria esta experiencia llamada maestría.

**A** mi familia y a mis padres, Víctor y Adriana y muy especialmente a mi querida hermana Victoria. Gracias Vicky por apoyarme con tus increíbles ilustraciones eres toda una artista.

**Z**az! Hasta creen que me olvidaría de mi manada “Los Vagos” pese a la distancia y a los años seguimos compartiendo los momentos importantes de la vida de cada uno y esta no es la excepción.

**O**bjetivamente, agradezco al Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C. como Institución receptora de estudios de Posgrado, y al CONACyT por la beca otorgada (945529), así como a los proyectos: Valorización de la Biomasa de Arribazón del Género *Sargassum* para su Uso y Aprovechamiento. Problemas Nacionales CONACyT 2015-01-575. Y Análisis de la Capacidad de Remoción de Arsénico en Agua Utilizando el Alga Café *Sargassum sinicola*. CONACyT Ciencia Básica AI-S-26700.





## Contenido

<b>Resumen</b> .....	i
<b>Summary</b> .....	ii
<b>Dedicatoria</b> .....	iii
<b>Agradecimientos</b> .....	iv
<b>Contenido</b> .....	v
<b>Lista de figuras</b> .....	vi
<b>Lista de tablas</b> .....	vii
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	4
2.1 Ciclo del arsénico .....	4
2.2 Mecanismos involucrados con la acumulación de As en algas .....	7
2.3 Ciclo de vida de <i>Sargassum</i> .....	13
2.4 Concentración de As en <i>Sargassum</i> .....	14
<b>3. JUSTIFICACIÓN</b> .....	17
<b>4. HIPÓTESIS</b> .....	18
<b>5. OBJETIVOS</b> .....	19
5.1 Objetivo general .....	19
5.2 Objetivos particulares.....	19
<b>6. MATERIAL Y MÉTODOS</b> .....	20
6.1 Concentración de As en <i>Sargassum</i> .....	20
6.1.1 Trabajo de campo .....	20
6.1.2 Determinación de arsénico.....	22
6.1.3 Análisis estadísticos .....	22
6.2 Revisión bibliográfica: Parámetros que influyen en la capacidad que tiene el sargazo para remover arsénico del agua. ....	23
<b>7. RESULTADOS</b> .....	24
7.1 Concentración de As en <i>Sargassum</i> .....	24
7.2 Parámetros que influyen en la capacidad del <i>Sargassum</i> para remover As del agua .....	27
7.2.1 Macroalgas marinas.....	28
7.2.2 Especiación de arsénico: análisis y ensayos .....	29
7.2.3 Tratamientos empleados para potencializar la remoción de As.....	30
7.2.4 Parámetros óptimos de remoción de As: factores físicos y químicos.....	31
<b>8. DISCUSIÓN</b> .....	33
8.1 Concentración de arsénico .....	33
8.2 Remoción de arsénico .....	35
8.2.1 Temperatura .....	38
8.2.2 pH.....	38
<b>9. CONCLUSIÓN</b> .....	41
<b>10. LITERATURA CITADA</b> .....	42

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Especiación química del arsénico en la columna de agua estratificada. La especiación química del arsénico en la columna de agua estratificada (izquierda) como se explica por el metabolismo del arsénico por las poblaciones microbianas presentes en el agua columna (derecha). Modificado de (Oremland, 2003). .....	6
<b>Figura 2.</b> Composición de la pared celular de sargazo, polisacáridos encargados de la adsorción de elementos traza y sus principales grupos funcionales para la captación con el metal o metaloide (Modificado de Davis et al., 2003 y Lee, 2008). .....	10
<b>Figura 3.</b> Micrografía de <i>Sargassum wightii</i> control (a) y cargado con As (b) muestra la adsorción de As por el alga seca. Modificado de Christobel y Lipton (2015). .....	11
<b>Figura 4.</b> Modelo conceptual de acumulación extracelular (adsorción) e intracelular (absorción) de arsénico a partir de tratamientos con arsénico modificado con hierro y fosfato. Modificado de (Mamun et al., 2019a). .....	12
<b>Figura 5.</b> Ciclo de vida de <i>Sargassum</i> . Modificado de Vázquez-Delfín et al., (2020). .....	13
<b>Figura 6.</b> Especies y morfotipos de sargazo pelágico de arribazón del Caribe mexicano. Imágenes modificadas de Vázquez-Delfín et al. (2020). .....	15
<b>Figura 7.</b> Recolecta de sargazo pelágico de arribazón en Puerto Morelos, Quintana Roo. Imágenes modificadas de Vázquez-Delfín et al. (2020). .....	20
<b>Figura 8.</b> Área de colecta de sargazo: bentónico (Chuburná, Yucatán) y pelágico de arribazón (Puerto Morelos, Q. Roo). .....	21
<b>Figura 9.</b> Concentración (media $\pm$ error estándar) de arsénico en especies de sargazo bentónico y pelágico. ....	26
<b>Figura 10.</b> Concentración (media $\pm$ error estándar) de arsénico de tres especies de sargazo pelágico en el periodo de junio-septiembre 2019. Datos no representados, indican ausencia de alga en el periodo muestreado. ....	27
<b>Figura 11.</b> Países que han publicado trabajos sobre remoción de arsénico usando macroalgas entre 2000 y 2020. ....	28

**Lista de tablas**

<b>Tabla 1.</b> Especies de arsénico predominantes.....	5
Tabla 2. Concentración de arsénico total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en especies de <i>Sargassum</i> . .....	16
<b>Tabla 3.</b> Concentración promedio $\pm$ error estándar de arsénico total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en especies de <i>Sargassum</i> . .....	25
<b>Tabla 4.</b> Condiciones y tratamientos reportados en ensayos para remover arsénico en macroalgas marinas. ....	32

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por metales y metaloides representa una amenaza para la salud pública y la calidad de los ecosistemas (Filote et al., 2017; Torregroza-Espinoza et al., 2018). Estos elementos al estar presentes en el ambiente pueden introducirse a la cadena alimentaria y causar múltiples enfermedades cuando las concentraciones alcanzan niveles por arriba de las requeridas fisiológicamente para cada especie (Ali et al., 2013; Anastopoulos y Kyzas, 2015). Por ejemplo, en el caso de los humanos, el arsénico (As) se ha relacionado con enfermedades como cáncer de piel y nefropatías (Jayasumana et al., 2015) y como promotor de enfermedades cardiovasculares y diabetes (Chen et al., 2009).

El As presente en suelos y sedimentos puede transferirse a cultivos, plantas, e incorporarse así en la cadena alimenticia (Pérez-Mínguez, 2015). El As también puede movilizarse hasta el agua subterránea y contaminarla, siendo el recurso hídrico la principal fuente de exposición de este elemento (Taylor y Jackson, 2016). La organización mundial de la salud (OMS) recomienda un umbral no mayor de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de As en agua potable para consumo humano (Martínez et al., 2011). En México, la normatividad (NOM-127-SSA1-1994) establece un máximo de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ . Estos niveles han sido rebasados en agua subterránea en diversos estados, incluyendo a Baja California Sur, donde se han reportado hasta  $450 \mu\text{g L}^{-1}$ , que se atribuye a la presencia de depósitos minerales junto a la sobreexplotación de los acuíferos, así como actividades antropogénicas (Wurl et al., 2018).

La eliminación de aniones en solución acuosa como el As, se puede realizar por medio de materiales adsorbentes. La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente (Moreno-Carmona, 2012). No debe confundirse con la absorción, que es la incorporación de una sustancia al interior celular.

Existe un interés por identificar materiales que remuevan As y otros elementos del agua, a un costo accesible y con ello evitar que causen daños a la salud. Una alternativa eficiente en la remoción de metales en soluciones contaminadas ha demostrado ser la adsorción mediante materiales biológicos (biosorción) que presenten alta especificidad, un tiempo corto de operación y ausencia de compuestos secundarios tóxicos (Sulaymon et al., 2013). La biosorción es un proceso emergente, económico y ecológico para eliminar metales pesados de una solución utilizando materiales biológicos como bacterias, levaduras, hongos y algas (Moreno-Carmona, 2012). Entre los materiales que han demostrado una alta capacidad de remover este elemento del agua, se encuentran las macroalgas (Mamun et al., 2019 a,b).

Las macroalgas marinas han mostrado mayor capacidad de remoción de metales que otros biosorbentes tales como el carbón activado y la zeolita natural (González-Bermúdez et al., 2012) inclusive comparable con ciertas resinas comerciales (Matheickal y Yu, 1997). La estructura rígida de las macroalgas y su alta capacidad para adsorber elementos químicos han hecho considerar a las macroalgas como uno de los tipos de biosorbentes más prometedores (Christobel y Lipton, 2015). Sin embargo, la capacidad de remoción de las macroalgas varía entre especies, dependiendo de la composición de su pared celular y del elemento químico que se pretende remover (Tsui et al., 2006; Pennesi et al., 2012).

Existen tres tipos de macroalgas: las algas verdes (División Chlorophyta); las algas cafés de la División Ochrophyta-Phaeophyceae y las algas rojas (División Rhodophyta). Entre los tres grupos de macroalgas, las algas cafés del género *Sargassum* destacan por su excelente capacidad de adsorción de metales y metaloides (Figueira et al., 2000). Entre las ventajas de utilizar estas macroalgas se encuentra su gran abundancia, fácil colecta y que pueden ser empleadas secas para remover elementos traza del agua marina y dulce (Cheng et al., 2019); siendo su capacidad de remoción de diversos elementos, en especial de arsénico, superior a la de otros géneros de algas (Mamun et al., 2019 a,b). El sargazo también se destaca por su capacidad de resistir y tolerar ambientes altamente contaminados con metales (Tsui et al., 2006; Mamun et al., 2019a).

En este trabajo se tiene como objetivos analizar la concentración de arsénico en especies pelágicas de sargazo y realizar una integración y análisis de información generada sobre diferentes ensayos de remoción de arsénico por macroalgas, particularmente de las especies del género *Sargassum*, con la finalidad de identificar las condiciones y tratamientos utilizados para la remoción de As en especies de sargazo.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Ciclo del arsénico

El arsénico (As) se describe como un elemento químico semimetálico o metaloide tóxico y carcinogénico (Vieira et al., 2017) que pertenece al grupo VA de la tabla periódica; estos elementos se encuentran formando minerales y su electronegatividad no es suficiente para darle un carácter metálico. Los estados de oxidación y los orbitales electrónicos del As son similares a los del fósforo (P), además, suele encontrarse unido a átomos de carbono (C), hierro (Fe), oxígeno ( $O^2$ ) y/o azufre (S), formando arsénico orgánicos e inorgánicos en varios estados de oxidación:  $-III$ ,  $0$ ,  $+III$  y  $+V$  (Mitra et al., 2017) (Tabla I). Los estados de oxidación más comunes en el ambiente se encuentran en forma de arsenito (As (III)) y arseniato As ((V)), siendo ésta última presentación, el arsénico inorgánico (AI) que es predominante en soluciones y ambientes aeróbicos (Martinez et al., 2011; Vieira et al., 2017).

El As se encuentra en el medio ambiente en cantidades trazas, su concentración depende tanto de factores geológicos como meteorológicos. La fuente natural de As en el ambiente es la meteorización geoquímica de las rocas (suele encontrarse en mayor concentración en fosforitas y sedimentos arcillosos) y la emisión volcánica (Mohan y Pittman, 2007). Sin embargo, el nivel de As en el ambiente también puede estar asociado a actividades antropogénicas como es la quema de combustibles fósiles; la minería, en la que el arsénico puede estar asociado a otros elementos, por ejemplo, oro; la agricultura, a través de compuestos orgánicos como el plaguicida Chlophyriphos y el superfosfato triple (Jayasumana et al., 2015). Hasta el 2003 este elemento también fue usado para conservar maderas y pieles en Estados Unidos (Ferreira, 2015; Jayasumana et al., 2015; Santos et al., 2015; Bühl et al., 2017; Mitra et al., 2017; Vieira et al., 2017).

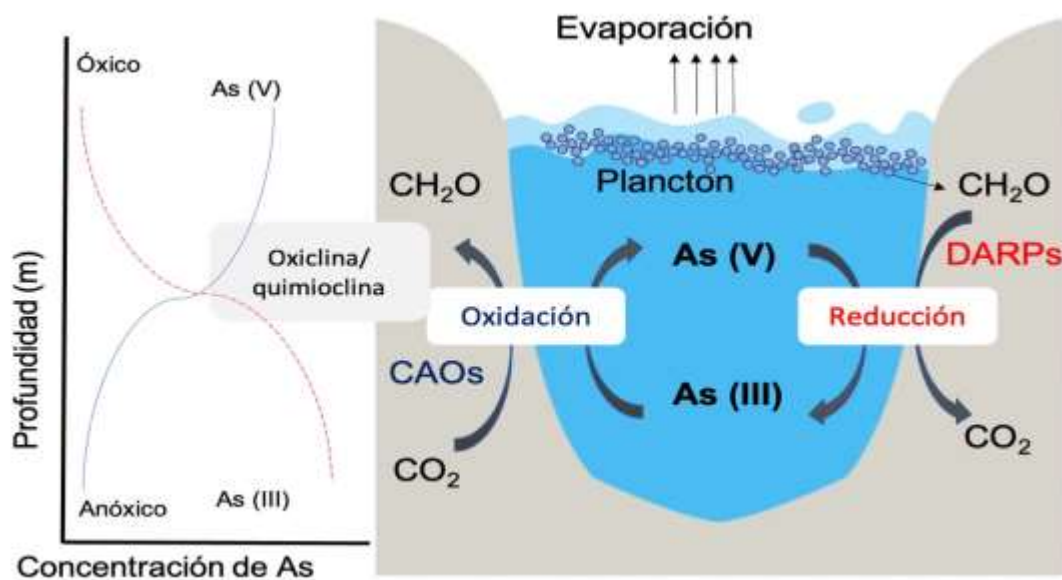
**Tabla 1.** Especies de arsénico predominantes.

Arsénico	Especie	Estructura	Propiedades
<b>Inorgánico</b>	As (V) Arseniato	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{OH}-\text{As}-\text{O}^- \\   \\ \text{O}^- \end{array}$	Fuertemente adsorbido a la superficie de varios minerales. Predomina en ambientes aerobios.
	As (III) Arsenito	$\begin{array}{c} \text{OH}-\text{As}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Se adsorbe con menos fuerza y en menos minerales, es un oxianión más móvil. Predomina en ambientes anaerobios. Es 10 veces más tóxico que As (V).
<b>Orgánico</b>	DMA Ácido dimetilarsínico	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{As}-\text{O}^- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Se encuentran en el agua como productos de descomposición o excreción de la biota acuática, o como excreciones urinarias de animales, incluidos los humanos.
	MMA ácido monometilarsónico	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{As}-\text{O}^- \\   \\ \text{OH} \end{array}$	
	AsB Arsenobetaina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
	AsC Arsenocolina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

(Modificado de: Oremland, 2003; Reid et al., 2020),



La toxicidad del As depende en gran medida de su concentración (Mamun et al., 2019a) pero especialmente por su especiación química, es decir, las diferentes formas en las cuales pueda existir el As en el medio (Castañé et al., 2003) y que influyen en su biodisponibilidad, la cual determina la cantidad de un elemento que puede ser absorbido y acumulado por los seres vivos (Caussy, 2003). Las especies de As inorgánico como el arsenito (As III) y el arseniato (As V) son compuestos altamente tóxicos, mientras que el metil-arsonato (MMA), el dimetil-arsinato (DMA), el óxido de trimetil-arsina (TMAO) y el tetrametil-arsonio (TETRA) se consideran moderadamente tóxicos para el humano (Mamun et al., 2019a). Por el contrario, las formas orgánicas del As, como la arsenobetaina (AsB), la arsenocolina (AsC) y los arsenosazúcares no son consideradas tóxicas (Taylor y Jackson, 2016; Osuna-Martínez et al., 2021). En el agua, la proporción de arseniatos (en forma de  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) y arsenatos (en forma de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) dependen de las condiciones redox, el pH y la actividad biológica (Sharma y Sohn, 2009) (Fig. 1). En el agua de mar la concentración típica de As total disuelto oscila entre 1.4 y 1.9  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Leal-Acosta et al., 2013), con un promedio aproximado de 1.7  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Neff, 1997).



**Figura 1.** Especiación química del arsénico en la columna de agua estratificada. La especiación química del arsénico en la columna de agua estratificada (izquierda) como se explica por el metabolismo del arsénico por las poblaciones microbianas presentes en el agua columna (derecha). Modificado de (Oremland, 2003).

El ciclo del As se lleva a cabo en la región de la quimioclina. La reducción de As (V) es mediada por procariontas reductores de arseniato (dissimilatory arsenate reducing prokaryotes o DARP) que utilizan materia orgánica liberada del plancton que está por morir, para alimentar su respiración. La oxidación del As (III) (aeróbica y anaeróbica) está mediada por organismos quimioautótrofos oxidantes de arsenito (CAO) que también contribuyen a producción mediante la “fijación” de CO<sub>2</sub> en materia orgánica.

El arsénico, predomina como arsénico aniónico, y su adsorción dependerá de la cantidad de sitios básicos que contenga el material que se use para su remoción (Leyva-Ramos, 2007). Los materiales adsorbentes más usados son carbón activado, zeolitas, silica gel y alúmina activada. Esta última, destaca debido a que es un material poroso compuesto principalmente de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) además de ser un intercambiador anfotérico (pueden donar o aceptar protones) que puede intercambiar cationes y aniones. La eliminación de aniones fluoruro (F) y arseniato (As (V)) presentes en agua potable se efectúa comúnmente por medio de adsorción sobre alúmina activada (Leyva-Ramos, 2007). El carbón activado es el adsorbente más usado en el ámbito industrial y se emplea tradicionalmente en la remoción de olor, color y sabor que son causados por contaminantes en niveles traza, no obstante, los aniones metálicos tales como Se (VI), As (V) y, F (I) se adsorben levemente o su adsorción es nula. Esto se debe a que el carbón activado no tiene suficientes sitios básicos donde se adsorban los aniones (Leyva-Ramos, 2007).

## **2.2 Mecanismos involucrados con la acumulación de As en algas**

Las macroalgas marinas, particularmente las pertenecientes a la división Ochrophyta-Phaeophyceae (algas cafés), pueden resistir y tolerar ambientes altamente contaminados con metales y se ha demostrado que tienen una enorme capacidad de acumulación de As, en comparación con las Chlorophyta (algas verdes) y Rhodophyta (algas rojas) (Mamun et al., 2019b). La acumulación de metales en las algas, se debe a la adsorción en la pared celular, la cual posee propiedades electrostáticas y quelantes (Kim, 2012) y a la unión a ligandos citoplásmicos, fitoquelatinas y metalotioneínas (ligandos y proteínas que se encargan de conjugar el elemento traza y otras moléculas intracelulares); se cree que son las responsables

esenciales de la quelación de metales pesados en el citoplasma de las células (Mehta y Gaur, 2005).

La composición de la pared celular varía entre los grupos de macroalgas y la proporción de los componentes de igual manera varía entre especies (Davis et al., 2003). Por ejemplo, la pared celular de las algas verdes, contiene celulosa, pectina, xiloglucano, xilano y lignina, cuenta con grupos funcionales como amino, carboxilo, sulfato, e hidroxilo, que participan en la biosorción mediante intercambio iónico (Arumugam et al., 2018). Las algas rojas contienen celulosa, mananos, xilanos, agar, carragenanos y lignina; están constituidas por proteínas, con grupos amino que facilitan la unión con el metal (Anastopoulos y Kyzas, 2015). En el caso de las algas cafés, la pared celular se compone principalmente de celulosa (1 - 8% del alga peso seco), alginato (10 - 40%) y fucoídano (5 - 20%), constituyendo una matriz amorfa (Fig. 2) (Davis et al., 2003; Lee, 2008; Domozych, 2011; Kim, 2012; Mazur et al., 2018). Tanto el alginato como el fucoídano pueden formar una sal insoluble en agua con iones de metales pesados, por lo que posee una gran capacidad de absorción (Mazur et al., 2018; Zhao et al., 2018).

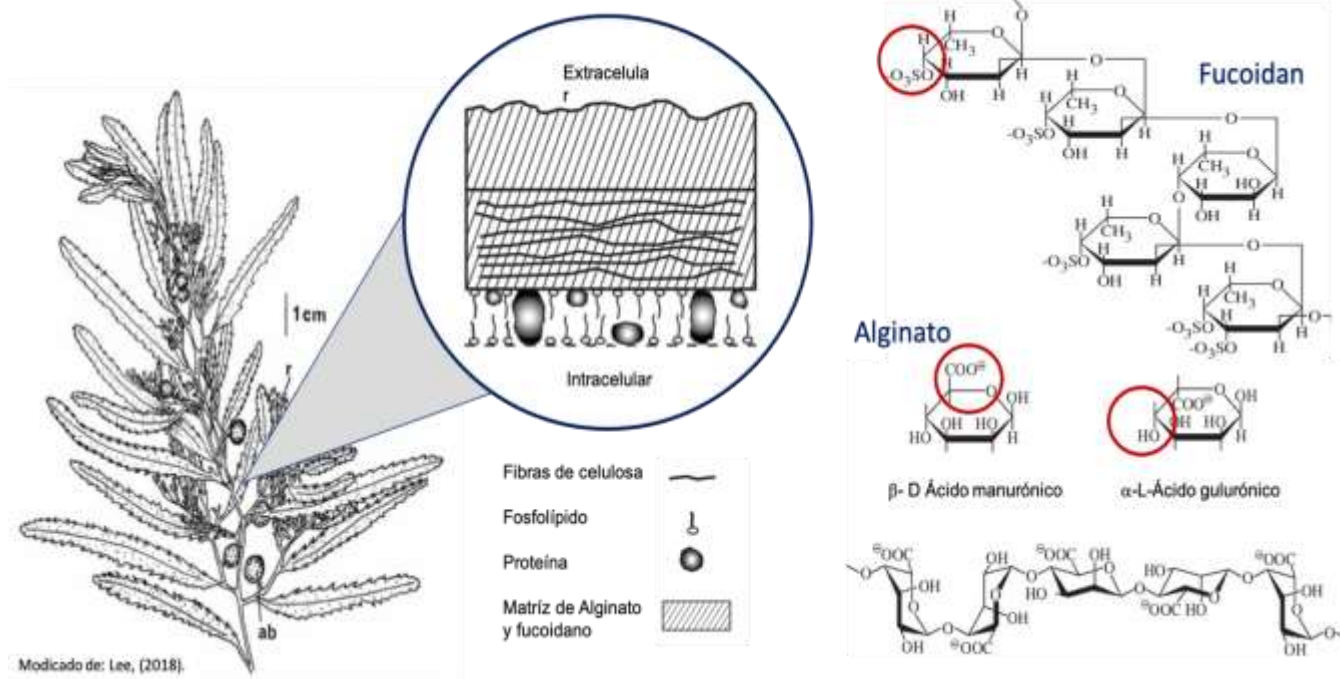
La pared celular presenta la mayoría de los sitios para la adsorción de metales, posee diferentes grupos funcionales, como hidroxilo (OH), fosforilo ( $\text{PO}_3\text{O}_2$ ), amino ( $\text{NH}_2$ ), carboxilo (COOH) y sulfhidrilo (SH); tales grupos confieren carga negativa a la superficie celular, debido a que los iones metálicos en el agua generalmente se encuentran en forma catiónica y se adsorben en la superficie celular (Mehta y Gaur, 2005).

El alginato es un polisacárido aniónico no ramificado compuesto por dos ácidos urónicos: ácido manurónico y ácido gulurónico (Ender et al., 2019). Ambos ácidos presentan grupos carboxilos en su estructura los cuales son los grupos funcionales más abundantes en las algas cafés (mayor al 70% de la composición en alga seca) (Fig. 2) (Davis et al., 2003). Los carboxilos, son los responsables del secuestro de iones metálicos de interés tales como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , cuanto mayor sea la proporción de alginatos, mayor será la remoción de estos iones metálicos (Davis et al., 2003). Ejemplo de ello resulta ser el alga café, *Sargassum sinicola* la cual ha demostrado ser eficiente para remover iones de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  del agua a pH 4 (Patrón-Prado et

al. 2011, 2013). Conjuntamente, los fucoidanos son polisacáridos sulfatados, contienen fucosa y poseen grupos sulfónicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) (Ender et al., 2019) y grupos hidroxilos, estos últimos a pH bajos o ácidos han demostrado una capacidad de unión a iones metálicos, mostrando una afinidad por  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$  (Davis et al., 2003).

Los alginatos pueden acumular cationes mono y divalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ). Sin embargo, para el caso particular del arsénico en sus formas inorgánicas es neutro o aniónico ( $\text{As}(\text{OH})_3$  o  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) su unión con este polisacárido no ha sido esclarecida en su totalidad (Ender et al., 2019).

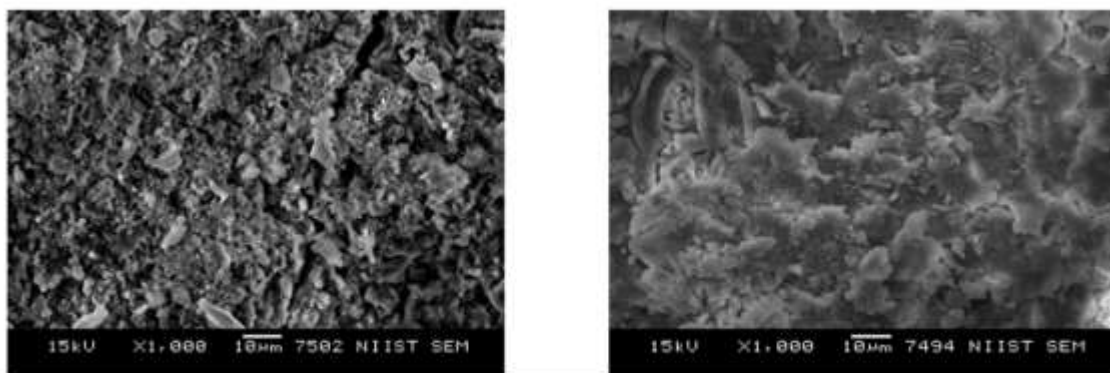
En general, la efectividad de remoción de iones metálicos depende de varios factores de la solución como son, la proporción del biosorbente en relación con la cantidad de líquido, la temperatura, el pH y la concentración del metal o metaloide (González-Bermúdez et al., 2012). El pH es uno de los factores más importantes que afectan la adsorción de iones metálicos (Sari y Tuzen, 2008) debido a que influye en la solubilidad de los metales y en el estado de ionización de los grupos funcionales que participan en la unión a iones metálicos (Sari y Tuzen, 2008; González-Bermúdez et al., 2012) responsables de la capacidad de quelación de las macroalgas (Mamun et al., 2019a).



**Figura 2.** Composición de la pared celular de sargazo, polisacáridos encargados de la adsorción de elementos traza y sus principales grupos funcionales para la captación con el metal o metaloide (Modificado de Davis et al., 2003 y Lee, 2008).

El proceso de biosorción de metales involucra mecanismos como el intercambio iónico, la atracción electrostática y la microprecipitación, siendo el intercambio de iones el mecanismo más importante para la biosorción de iones metálicos por la biomasa de algas (Mehta y Gaur, 2005).

Micrografías obtenidas con ayuda del microscopio electrónico de barrido o Scanning Electron Microscope, por sus siglas en inglés "SEM", permitieron observar la superficie del alga café *Sargassum wightii* control (Fig.3a) y cargada con As (100ml), la cual mostró una superficie encogida (Fig. 3b), Estos cambios morfológicos son resultado de la unión del As con el ácido algínico y los polisacáridos sulfatados propios de la pared celular de *S. wightii* (Christobel y Lipton, 2015). Lo anterior es un ejemplo del mecanismo de la pared celular de las algas y su acción como adsorbente de As.



Micrografía SEM de *S. wightii* (control)

Micrógrafía SEM de *S. wightii* cargados con arseniato

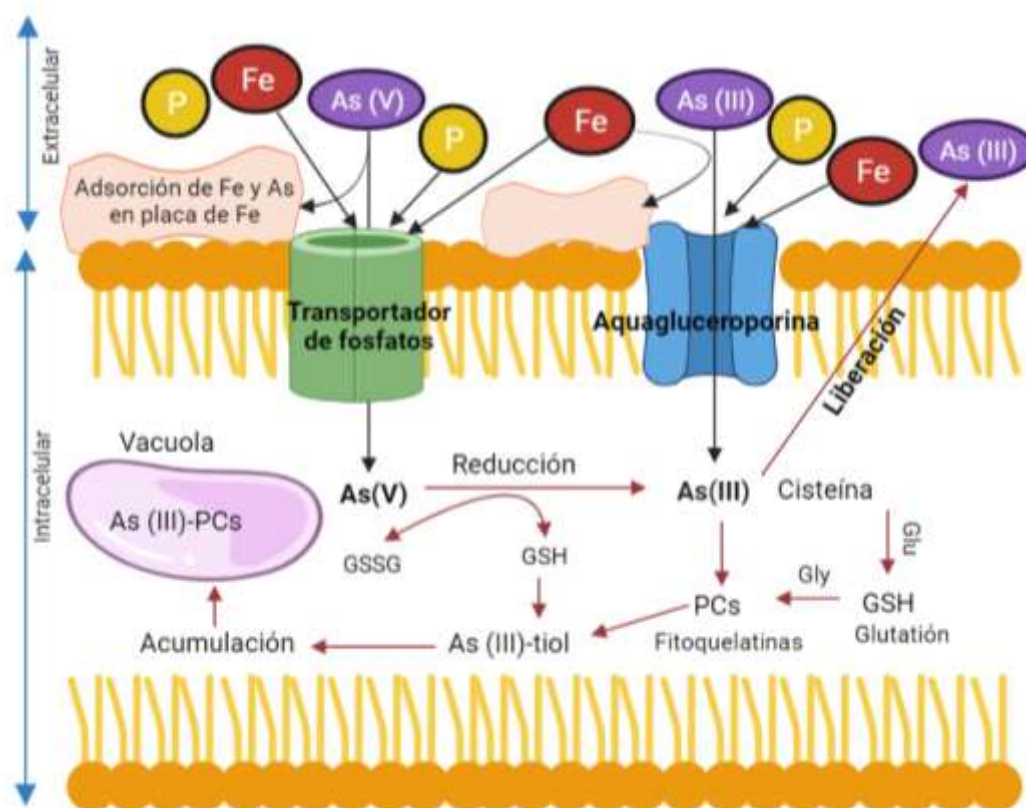
**Figura 3.** Micrografía de *Sargassum wightii* control (a) y cargado con As (b) muestra la adsorción de As por el alga seca. Modificado de Christobel y Lipton (2015).

Otro mecanismo descrito para la adsorción de As por algas resulta ser el recubrimiento de la biomasa con hierro (Fe), cuando se añade Fe al medio y entra en contacto con el alga, se forma un recubrimiento sobre la pared celular denominada placa de Fe o placa de hierro (Vieira et al., 2017), la cual es capaz de inmovilizar metales pesados tales como As, Al, Cd y Zn a través de intercambio iónico principalmente, además de retardar su absorción por las plantas (Xu et al., 2018). Diversos estudios han demostrado que la placa de Fe es capaz de secuestrar As, actuando como reservorio, facilitador y barrera (Vieira et al., 2017; Mamun et al., 2019a). De igual manera, se ha reportado la adsorción del alga café *Sargassum muticum* recubierta de Fe como un tratamiento alternativo viable e interesante para la remoción de As del agua hasta  $4.2 \text{ mg g}^{-1}$  para As (III) y  $7.3 \text{ mg g}^{-1}$  para As (V) a pH 7 y  $20^\circ \text{ C}$ , con simplicidad de técnica y ventajas ambientales sobre otras tecnologías (Vieira et al., 2017).

Además de ser captado por la pared celular, el As puede ser absorbido por las células debido a su similitud con el fósforo (P) y al sistema de transporte de membrana poco selectivo de las células (Neff, 1997). De esta forma, es capaz de acumularse intracelularmente en las algas café, donde es biotransformado para ser excretado. Es decir, las algas café tienen mecanismos mediante los cuales el As (V) que es como principalmente se encuentra en la naturaleza, es reducido a As (III) para posteriormente ser metilado y excretado, ya sea a través de las acuaporinas o bien se volatilice por acción de la metilación (Rahman y Hassler, 2014) (Ver Fig. 4).

El fosfato inorgánico (P) al tener propiedades fisicoquímicas similares al As (V), compite con la captación celular de As (V) a través de los transportadores de fosfato (Mamun et al., 2019a) (Fig. 4). Por esta razón, cuando la concentración de As (V) aumenta en una solución también se incrementa la competencia entre P y As (V) por los sitios de absorción, que conlleva a que disminuya el contenido de P en los tejidos de las algas al ser sustituido por las concentraciones crecientes de As (V). Por el contrario, la presencia de As (III) en la solución aparentemente no influye en la captación y por consecuencia en el contenido de P en las algas (Mamun et al., 2019a).

También la transformación de As inorgánico en arsenoazúcares se ha explicado como una vía de desintoxicación que permite a las algas almacenar altas concentraciones de arsénico (Ma et al., 2018).



**Figura 4.** Modelo conceptual de acumulación extracelular (adsorción) e intracelular (absorción) de arsénico a partir de tratamientos con arsénico modificado con hierro y fosfato. Modificado de (Mamun et al., 2019a).

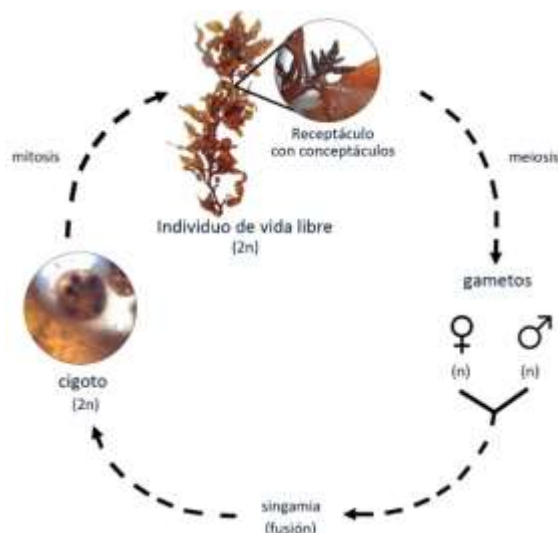
En las algas, el As (V) absorbido se reduce a As (III) mediante un proceso encaminado a la desintoxicación de arseniato. La transformación de As (V) a As (III) involucra reacciones de

reducción, metilación oxidativa y adenosilación. Sin embargo, no todas las algas utilizan este proceso de conversión metabólica. Hay varias explicaciones para este fenómeno, que incluyen la falta de capacidad genética, la transformación metabólica es demasiado cara en energía y el As Inorgánico (AsI) almacenado dentro de las estructuras celulares podría proteger a las algas marinas contra la depredación.

De acuerdo con Ender et al. (2019), aproximadamente el 82% del As en algas se encuentra en la pared celular en forma de arsénico inorgánico y arsenoazúcares hidrófilos. No obstante, la razón del alto AsI en algunas algas no ha sido esclarecida completamente (Ma et al., 2018).

### 2.3 Ciclo de vida de *Sargassum*

El ciclo de vida de *Sargassum* presenta gametos microscópicos haploides ( $n$ ), los cuales al unirse dan origen a un cigoto diploide ( $2n$ ), el cual se desarrolla para formar la fase vegetativa de vida libre. En los individuos adultos se forman los receptáculos, que es donde se lleva a cabo la meiosis dando origen a los gametos haploides (Fig. 5) (Vázquez-Delfín et al., 2020). La mayoría de las especies de *Sargassum* tienen reproducción sexual y son bentónicas cumpliendo su ciclo de vida sujetas a un sustrato (Lee, 2008; Bast, 2014).



**Figura 5.** Ciclo de vida de *Sargassum*. Modificado de Vázquez-Delfín et al., (2020).

*S. fluitans* y *S. natans* son las únicas especies de *Sargassum* que pasan su vida flotando en el mar (holopelágicas). Ambas especies carecen de órganos reproductores, se reproducen por lo



tanto de manera asexual por medio de fragmentación del talo, así, cada fragmento puede convertirse en un nuevo organismo. La fragmentación puede ocurrir tanto por envejecimiento y descomposición de alguna parte del talo como por daño físico en cualquier parte de la planta. Ambas especies poseen en sus ramas laterales, aerocistos o vesículas de flotación, las cuales se encuentran llenas de gas sulfhídrico el cual les permite mantenerse en la superficie y facilitar su movimiento como efecto de las corrientes marinas, de esta manera llegan a formar extensos mantos flotantes en el océano Atlántico mejor conocido como “Mar de los Sargazo” (Mendoza-Carrión, 2003). *S. fluitans* se diferencia de *S. natans* por no presentar la espina en el aerocisto (o vesículas) y por la morfología de los filoides (Martínez-Rodríguez et al., 2020). Por otra parte, cada especie presenta una diversidad en su morfología (morfotipos) (Schell et al., 2015). Se han reportado dos formas de *S. fluitans* (III, X) y cuatro formas de *S. natans* (I, II, VIII, IX) (Parr, 1939; Schell et al., 2015), de las cuales los morfotipos más comunes en los arribazones del Caribe mexicano son *S. fluitans* III, *S. natans* I and *S. natans* VIII (Fig. 6) (Rodríguez-Martínez et al., 2020).

#### **2.4 Concentración de As en *Sargassum***

El interés acerca del contenido de As en sargazo pelágico y bentónico ha sido evidente en las últimas décadas, particularmente con el incremento de la biomasa de sargazo pelágico que llega a las costas de distintos países del Atlántico. En especies pelágicas, se han reportado concentraciones de As que van desde  $13.8 \mu\text{g g}^{-1}$  en una mezcla de *S. fluitans* + *S. natans* de material recolectado en República Dominicana hasta concentraciones de  $172 \mu\text{g g}^{-1}$  tanto en *S. fluitans* III como *S. natans* I recolectado en el Caribe mexicano (Tabla 2).

Por lo que respecta a especies bentónicas, se han reportado concentraciones de As de  $7 \mu\text{g g}^{-1}$  en la especie *S. buxifolium* recolectada en Cuba y de hasta  $640 \mu\text{g g}^{-1}$  en especímenes de *S. sinicola* recolectado en Bahía Concepción, México (Tabla 2). Este último valor, se asocia con material recolectado en un ambiente con influencia de actividad hidrotermal (Leal-Acosta et al., 2018). Esta concentración contrasta con las demás concentraciones de este elemento encontradas en esta misma especie de alga en otros sitios de esta Bahía, incluyendo un sitio en el que emergen un manantial (Leal-Acosta et al., 2013).



**Figura 6.** Especies y morfotipos de sargazo pelágico de arribazón del Caribe mexicano. Imágenes modificadas de Vázquez-Delfín et al. (2020).

En general, como se puede ver en un estudio realizado en La Paz, Baja California Sur, la concentración de As en las macroalgas marinas es mayor en algas cafés (*S. sinicola*  $77 \mu\text{g g}^{-1}$ ), seguida por algas verdes (*Enteromorpha intestinalis*,  $16 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y por último las algas rojas (*Spyridia filamentosa*  $6 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Rodríguez-Castañeda et al., 2006).

Tabla 2. Concentración de arsénico total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en especies de *Sargassum*.

Especie	Localidad	País	Año	As	Referencia
<b>Pelágicas</b>					
<i>S. fluitans</i>	Islas Turcas y Caicos	Reino Unido	2019	26.2	(Milledge et al., 2020)
<i>S. fluitans</i> III	Caribe mexicano	México	2018-2019	34 – 172	(Rodríguez-Martínez et al., 2020)
<i>S. fluitans</i> III	Port Royal	Jamaica	2019	58.32 ± 2.2	(Davis et al., 2021)
<i>S. natans</i> I	Port Royal	Jamaica	2019	64.91 ± 0.6	(Davis et al., 2021)
<i>S. natans</i> I	Islas Turcas y Caicos	Reino Unido	2019	29.7	(Milledge et al., 2020)
<i>S. natans</i> I	Caribe mexicano	México	2018-2019	32 – 172	(Rodríguez-Martínez et al., 2020)
<i>S. natans</i> VIII	Port Royal	Jamaica	2019	60.3 ± 0.3	(Davis et al., 2021)
<i>S. natans</i> VIII	Islas Turcas y Caicos	Reino Unido	2019	20.9	(Milledge et al., 2020)
<i>S. natans</i> VIII	Caribe mexicano	México	2018-2019	24 – 145	(Rodríguez-Martínez et al., 2020)
<i>S. fluitans</i> + <i>S. natans</i>	Santo Domingo	República dominicana	2015	42.3	(Fernández et al., 2017)
<i>S. fluitans</i> + <i>S. natans</i>	San Pedro de Macorís	República dominicana	2015	31.7	(Fernández et al., 2017)
<i>S. fluitans</i> + <i>S. natans</i>	Barahona	República dominicana	2015	13.6	(Fernández et al., 2017)
<b>Bentónicas</b>					
<i>Sargassum buxifolium</i>	Península de Guanahacabibes	Cuba	2016	7 ± 1	(Leyte-Vidal et al., 2019)
<i>S. cinctum</i>	Sur de Australia	Australia	2010	78.8	(Chakraborty y Owens 2014)
<i>S. fusiforme</i>	N/E	China	2009	65-90	(Han et al., 2009)
<i>S. sinicola</i>	Bahía de Loreto	México	1997	7.5 – 14.7	(Sánchez-Rodríguez et al., 2001)
<i>S. sinicola</i>	Bahía de La Paz	México	1998	45 – 77	(Rodríguez-Castañeda et al., 2006)
<i>S. sinicola</i>	Bahía Concepción sur	México	2013	32 – 80	(Leal-Acosta et al., 2013)
<i>S. sinicola</i>	Bahía Concepción hidrotermalismo	México	2013	62 – 640	(Leal-Acosta et al., 2013)
<i>Sargassum</i> spp.	Todos os Santos	Brasil	2010	9.9 – 29.5	(Brito et al., 2012)

N/E= No especifica

### 3. JUSTIFICACIÓN

La presencia de metales y metaloides en agua potable y su exposición a largo plazo, puede resultar en severos problemas de salud pública. En la actualidad se requiere de nuevas técnicas y biomateriales que permitan remover contaminantes como el As preferentemente con materias primas abundantes y disponibles en la región. Por su parte, *Sargassum* es un recurso abundante y no aprovechado en gran parte de la costa mexicana; estudios recientes consideran factible que el sargazo, pueda ser utilizado como material biosorbente para la eliminación de As de agua. Emplear sargazo para remover As del agua es viable dado que esta alga se encuentra en grandes cantidades en las costas de México. En playas del Caribe mexicano se ha reportado hasta  $5.7 \text{ Kg m}^{-2}$  peso seco de biomasa de sargazo (Vázquez-Delfín et al., 2021), mientras que para las costas de la Bahía de la Paz, para el año del 2006 se reportaron 2,821 toneladas peso húmedo de biomasa cosechable (Casas-Valdez et al., 2016), las cuales terminan en la playa al concluir su ciclo de vida, siendo un recurso que es escasamente aprovechado (Patrón-Prado et al., 2010).

En este trabajo se tiene como finalidad conocer la concentración de arsénico presente en las especies de sargazo de arribazón del Caribe mexicano, así como documentar los tratamientos fisicoquímicos usados en ensayos de remoción de As de agua subterránea usando macroalgas, en particular en especies del género *Sargassum*, así como identificar el pH óptimo para dicha remoción. Esto último debido a que la capacidad de remoción de iones metálicos de algas puede ser alterada por factores fisicoquímicos como el pH, temperatura y salinidad (Son et al., 2018). El presente trabajo aportará bases científicas que contribuirá a plantear el desarrollo de una tecnología eficiente, de bajo costo y con recursos renovables propios de la región.

#### 4. HIPÓTESIS

Al viajar juntas las especies de sargazo pelágico comparten el mismo medio y disponibilidad de nutrientes por lo que se espera que la concentración de arsénico sea similar entre las algas de arribazón que llegan al Caribe mexicano. Además, se ha observado que la biomasa seca de sargazo a pH 4 es capaz de remover cadmio y cobre del agua, por lo que se espera que bajo condiciones similares, pH 4, sea capaz de remover arsénico.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1 Objetivo general

Conocer la variabilidad en la concentración de As entre especies pelágicas de *Sargassum* que llegan al Caribe mexicano y documentar los tratamientos y las condiciones de pH en las que se ha evaluado la remoción de arsénico en macroalgas, particularmente por algas cafés del género *Sargassum*.

### 5.2 Objetivos particulares

- Estimar la concentración de As de las especies pelágicas de *Sargassum* que llegan al Caribe mexicano.
- Identificar estudios publicados sobre remoción de As usando biomasa muerta de *Sargassum*.
- Integrar y analizar los parámetros reportados en ensayos de remoción de arsénico por *Sargassum*.
- Describir los posibles tratamientos fisicoquímicos en *Sargassum* para potencializar su capacidad de remoción de As del agua.
- Identificar el rango de pH óptimo en el cual se remueve mayor concentración de As del agua por *Sargassum*.

## 6. MATERIAL Y MÉTODOS

### 6.1 Concentración de As en *Sargassum*

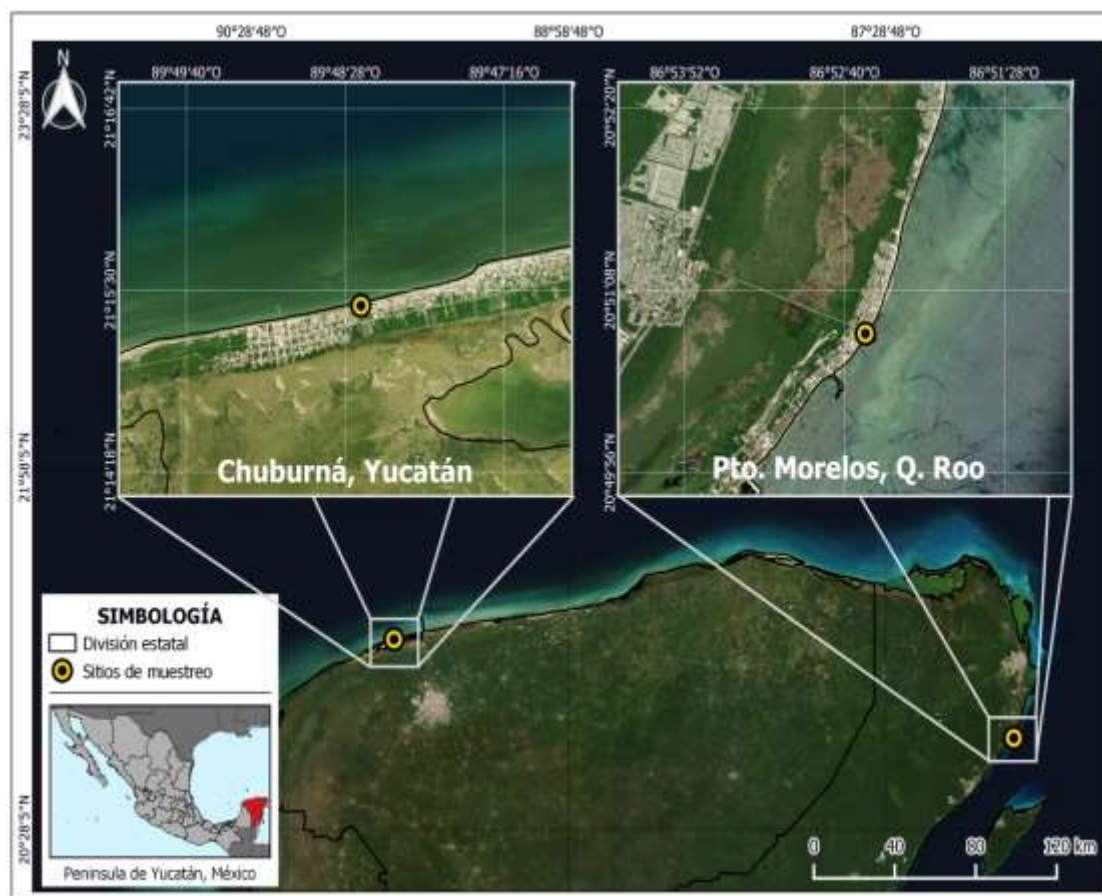
#### 6.1.1 Trabajo de campo

En Puerto Morelos, Quintana Roo se realizaron muestreos mensuales durante el periodo de junio a septiembre de 2019 de sargazo pelágico de arribazón. En cada visita, se colocó un transecto de 50 metros paralelo a la línea de costa sobre la franja de material de arribazón que está en contacto con el agua de mar. A lo largo del transecto se muestrearon 10 cuadros de 50 x 50 cm separados entre sí cada 5 m y colocados sobre el transecto de tal manera que la base de cada cuadro se posicionaba sobre el extremo de la franja de arribazón que estaba en continuo contacto con el oleaje para asegurar que la biomasa recolectada estuviera fresca (Fig. 7). En cada cuadro se recolectó toda la biomasa, y se separó por especie-morfología. Las especies y morfotipos identificados fueron *S. fluitans* III, *S. natans* I y *S. natans* VIII con base en las descripciones de Parr (1939).



**Figura 7.** Recolecta de sargazo pelágico de arribazón en Puerto Morelos, Quintana Roo. Imágenes modificadas de Vázquez-Delfín et al. (2020).

Adicionalmente, se procesaron muestras de *S. fluitans* y de la especie bentónica *Sargassum* sp. recolectadas en Chuburná, Yucatán en noviembre de 2018 y de *S. polyceratium* var. *ovatum* de Puerto Morelos, Q. Roo en octubre de 2018 (Fig. 8). Todos los especímenes se lavaron *in situ* frotando ligeramente su superficie y fueron enjuagados con agua marina para desprender la mayor cantidad de organismos epífitos, arena y materia orgánica. Posteriormente, las muestras se guardaron en una bolsa de plástico para su transporte al laboratorio. Todas las muestras se etiquetaron con el nombre de la localidad y la fecha de recolecta. En laboratorio, el material se lavó, se secó en estufa a 60° C por 24 h, posteriormente se molió y tamizó para conservar en recipientes hasta posteriores análisis. El número de muestras para ser analizadas por especie por mes se basó en su presencia en los 10 cuadrantes, con un máximo de 7 réplicas.



**Figura 8.** Área de colecta de sargazo: bentónico (Chuburná, Yucatán) y pelágico de arribazón (Puerto Morelos, Q. Roo).



### 6.1.2 Determinación de arsénico

En total se colectaron 54 muestras de sargazo las cuales fueron secadas en horno y trituradas en mortero a mano y pasado por un tamiz para homogenizar y tomar 0.5 g de cada una. Cada muestra fue digerida en una solución 3:1 de ácido nítrico 3ml ( $\text{HNO}_3$  67%) y peróxido de hidrogeno 2ml ( $\text{H}_2\text{O}_2$  20%). Posteriormente se tomaron 25 ml de la muestra digerida y se les adicionó 1ml de ioduro de potasio (KI 20%) y 2 ml de ácido clorhídrico (HCl) 1:1. La mezcla se agitó y se dejó reposar por espacio de una hora para generar la pre-reducción del arsénico pentavalente a trivalente. La determinación de arsénico en la muestra se realizó con un generador de hidruros HG3000 acoplado a un Espectrofotómetro de Absorción Atómica AVANTA, GBC Braeside, Australia. El generador de hidruros es un sistema que genera un flujo continuo de vapor, consta de una bomba peristáltica GBC Braeside, Australia que continuamente bombea muestra la mezcla con ácido clorhídrico (HCl 3M) y borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$  0.6%) para producir arsina que es acarreada con gas argón a una celda de cuarzo y determinada la concentración de arsénico a una longitud de onda de 193.7 nm y utilizando una curva de calibración. Para validar los resultados se utilizó el material de referencia ALGAE (IAEA-392,  $0.175 \mu\text{g g}^{-1}$  As) de International Atomic Energy Agency. El límite de detección de As fue de  $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ .

### 6.1.3 Análisis estadísticos

Los valores de la concentración de metales fueron transformados a logaritmo ( $\ln+1$ ) para cumplir con los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianzas, los cuales se checkaron con las pruebas Kolmogórov-Smirnov y Shapiro Wilk y Levene, respectivamente. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de una vía para comparar la concentración de As  $\mu\text{g g}^{-1}$  entre especies. Adicionalmente, se hizo un análisis bifactorial para estimar diferencias significativas en la concentración de As usando como variables independientes la especie y el mes. Se reportaron valores de media  $\pm$  error estándar. La prueba *post-hoc* empleada fue Tukey HSD para grupos homogéneos 0.5. Se empleó el software StatSoft, Inc. 2011 (Zar, 2010).

## **6.2 Revisión bibliográfica: Parámetros que influyen en la capacidad que tiene el sargazo para remover arsénico del agua.**

Las publicaciones sobre el tema de remoción de arsénico por macroalgas se obtuvieron por medio de una búsqueda en las revistas registradas en las bases de datos de Scopus, Elsevier (Scopus, 2016), Web of Science: Science Citation Index-Expanded (SCI-E) y Google scholar para el periodo de 2000 al 2020. En una primera búsqueda se emplearon como palabras clave “(arsenic) AND (macroalgae OR macroalgal OR seaweeds OR algae OR *Sargassum*)”, obteniendo un total de 1753 publicaciones. Se especificó *Sargassum* como palabra clave ya que algunas especies de este género han mostrado ser eficientes en la capacidad de remover metales como cadmio y cobre, además de ser un género con potencial por las biomasas reportadas en el Caribe mexicano, y en la región noroeste del país. Posteriormente, se realizó una segunda búsqueda añadiendo las siguientes palabras clave: AND (removal OR biosorption OR sorption) y como resultado se obtuvieron 153 publicaciones. De cada una de las 153 publicaciones se revisó su contenido y se seleccionaron aquellas en las que se realizaran ensayos de remoción de arsénico, incluyeran o no un tratamiento previo al ensayo de remoción. Se excluyeron los trabajos que usaban algas de agua dulce, microalgas, extractos de algas (agar o alginatos) o biocarbón, así como los que se referían a la estimación de la concentración de As en poblaciones naturales. En total se identificaron 9 publicaciones. De cada una de estas publicaciones se revisó su contenido y se obtuvo información sobre especie de alga que se usó, estado de oxidación del As, tamaño de la partícula, cantidad de alga por volumen de solución, temperatura, tratamiento químico del alga, pH óptimo, tiempo de contacto biomasa del alga/solución, capacidad de sorción, equipo de análisis, ecuaciones isotermas de adsorción empleadas y país y año de publicación. Esta información fue organizada en una base de datos para su análisis y descripción.

## 7. RESULTADOS

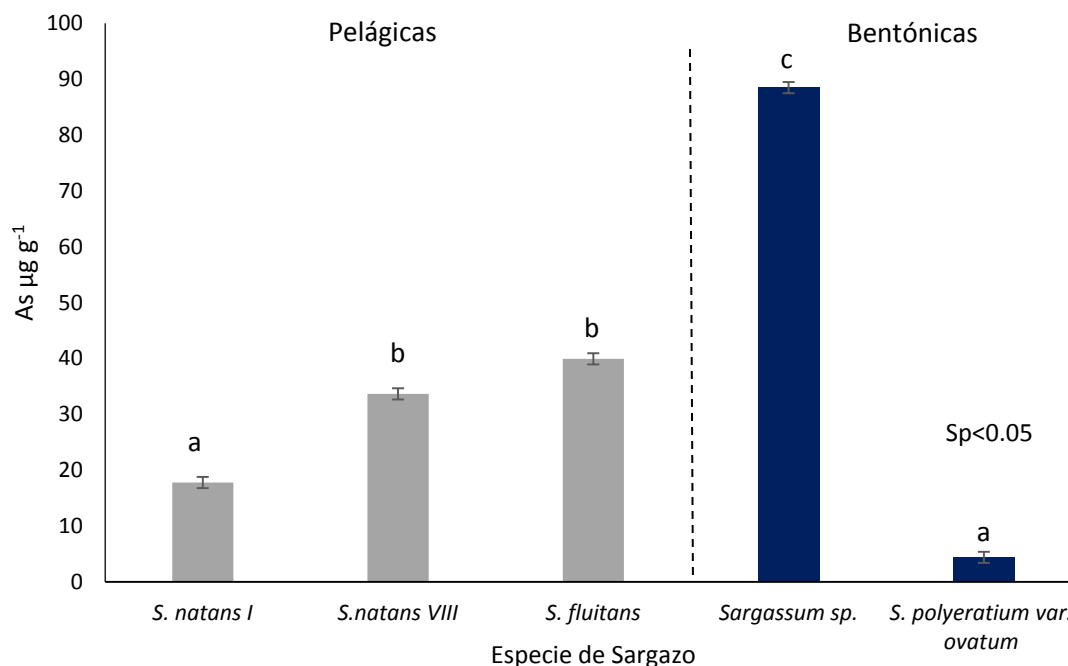
### 7.1 Concentración de As en *Sargassum*

Entre las especies pelágicas de sargazo recolectadas en Puerto Morelos, *Sargassum fluitans* III fue la única alga que se encontró presente en los 4 meses de muestro presentando concentraciones promedio desde  $22.4 \pm 2.3$  hasta  $70.9 \pm 9.0 \mu\text{g g}^{-1}$ , es decir casi tres veces de diferencia entre la menor y mayor concentración. Esta diferencia no se observó en los morfotipos de *S. natans* I que fue encontrada de junio a septiembre y presentó concentraciones entre  $15.7 \pm 1.2$  y  $21.3 \pm 1.5 \mu\text{g g}^{-1}$ , ni en *S. natans* VIII, que estuvo presente los meses de junio y septiembre las concentraciones fueron de  $33.2 \pm 0.8$  y  $34.1 \pm 5.5 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente (Tabla 3). Al comparar el contenido de As entre todas las algas (pelágicas y bentónicas), *Sargassum* sp. bentónico, presentó el valor más alto de As ( $88.5 \pm 2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ), mientras que *S. polyceratium* var. *ovatum*, que también es bentónico, registró la menor concentración de este elemento ( $3.5 \pm 1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Tabla 3, Fig. 9).

Las concentraciones de As fueron significativamente diferentes entre las especies de algas analizadas ( $p < 0.05$ ). La mayor concentración de As se registró en *Sargassum* sp. bentónico y fue significativamente diferente a la concentración de *S. polyceratium* var. *ovatum* y de las especies pelágicas ( $p < 0.05$ ). Mientras que la menor concentración encontrada en *S. polyceratium* var. *ovatum*, fue diferente con las otras especies analizadas, excepto con *S. natans* I (Fig.9).

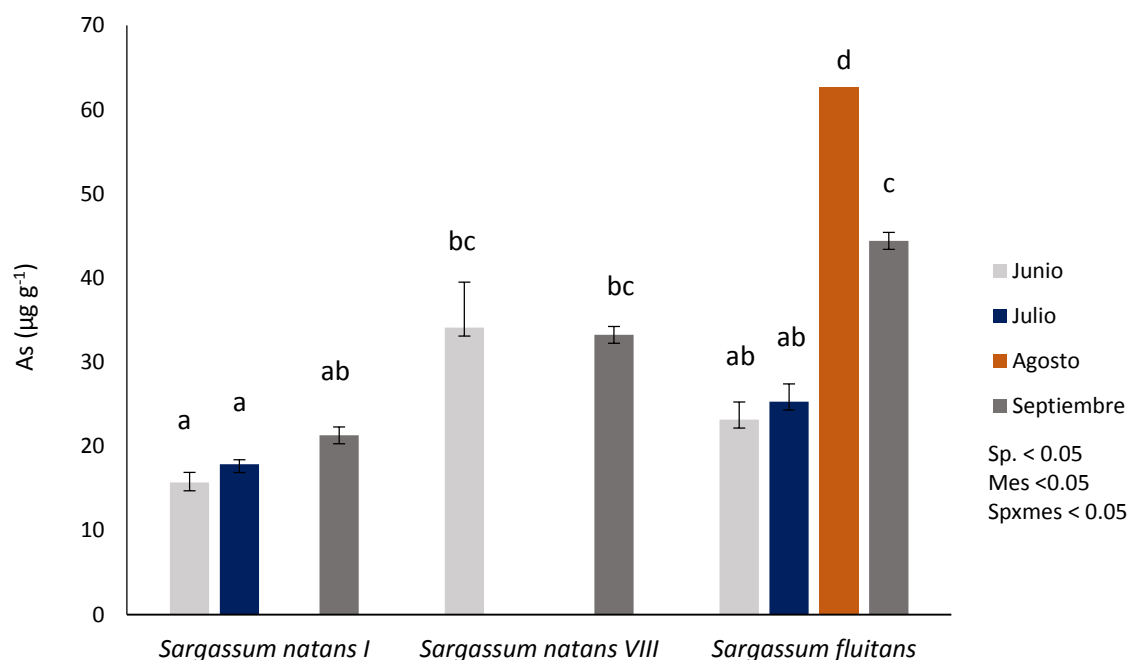
**Tabla 3.** Concentración promedio  $\pm$  error estándar de arsénico total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en especies de *Sargassum*.

Especie	N	Fecha	Sitio de colecta	As	Mín. – Máx.
<b>Pelágicas</b>					
<i>Sargassum fluitans</i> III	4	Noviembre 2018	Chuburná, Yucatán	$18.6 \pm 1.3$	15.2- 21.3
<i>S. fluitans</i> III	7	Junio 2019	Puerto Morelos, Quintana Roo	$22.4 \pm 2.3$	14.9 - 32
<i>S. fluitans</i> III	7	Julio 2019	Puerto Morelos, Quintana Roo	$25.8 \pm 0.9$	22.1 - 29.2
<i>S. fluitans</i> III	7	Agosto 2019	Puerto Morelos, Quintana Roo	$70.8 \pm 9.0$	52.1 - 119.9
<i>S. fluitans</i> III	7	Septiembre 2019	Puerto Morelos, Quintana Roo	$44.4 \pm 4.6$	24.9 - 61.4
<i>S. natans</i> I	7	Junio 2019	Puerto Morelos, Quintana Roo	$15.7 \pm 1.2$	10.8 -19.6
<i>S. natans</i> I	7	Julio 2019	Puerto Morelos, Quintana Roo	$17.9 \pm 0.5$	16.1- 20.3
<i>S. natans</i> I	4	Septiembre 2019	Puerto Morelos, Quintana Roo	$21.3 \pm 1.5$	18.7 - 25.4
<i>S. natans</i> VIII	4	Junio 2019	Puerto Morelos, Quintana Roo	$34.2 \pm 5.5$	20.1 - 45.2
<i>S. natans</i> VIII	5	Septiembre 2019	Puerto Morelos, Quintana Roo	$33.2 \pm 0.8$	30.2 - 34.7
<b>Bentónicas</b>					
<i>S. polyceratium</i> var. <i>ovatum</i>	7	Octubre 2018	Puerto Morelos, Quintana Roo	$3.5 \pm 1.0$	0.7 - 8.2
<i>Sargassum</i> sp.	4	Noviembre 2018	Chuburná, Yucatán	$88.5 \pm 2.3$	82.6 - 93.9



**Figura 9.** Concentración (media  $\pm$  error estándar) de arsénico en especies de sargazo bentónico y pelágico.

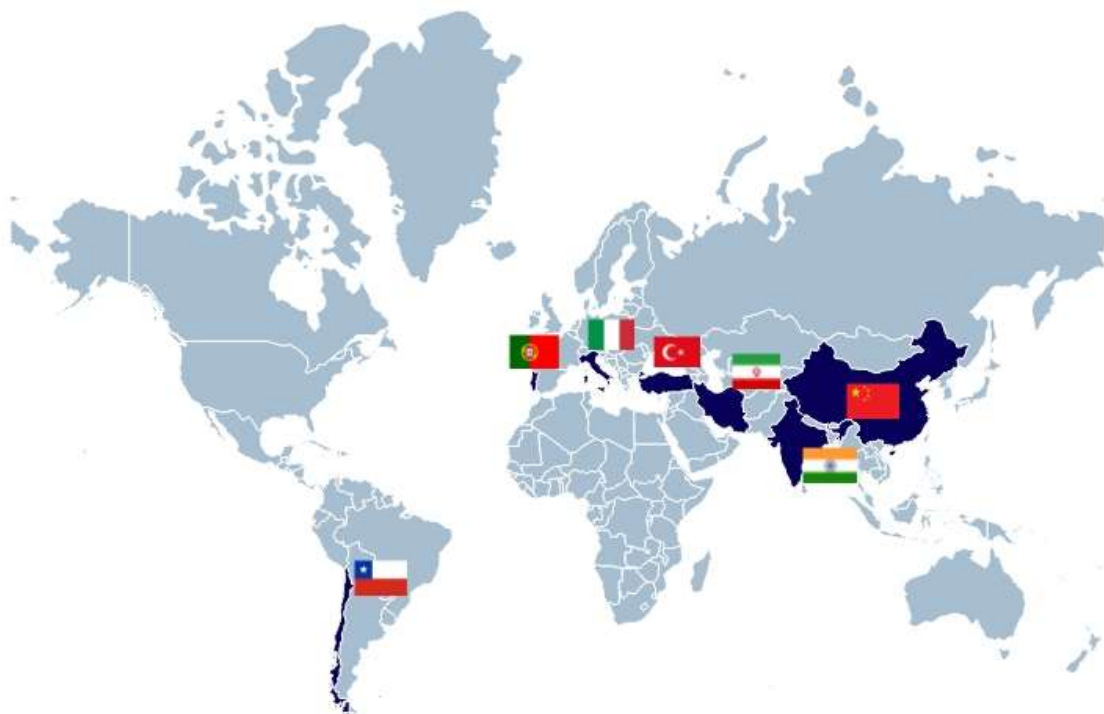
La concentración de As en especies pelágicas de sargazo presentó diferencias significativas entre especies ( $p < 0.05$ ), entre meses ( $p < 0.05$ ), y entre especies con relación al mes de recolecta ( $p < 0.05$ ). La mayor concentración de As se registró en *S. fluitans III* en el mes de agosto y fue significativamente diferente al resto de las especies en los meses en que se recolectaron (Fig. 10). *S. fluitans III* presentó diferencias significativas entre los meses en que se muestreo, mientras que los morfotipos de *S. natans* no presentaron diferencias entre los valores de As en los meses que se recolectaron cada una de ellas (Fig. 10).



**Figura 10.** Concentración (media  $\pm$  error estándar) de arsénico de tres especies de sargazo pelágico en el periodo de junio-septiembre 2019. Datos no representados, indican ausencia de alga en el periodo muestreado.

## 7.2 Parámetros que influyen en la capacidad del *Sargassum* para remover As del agua

Las 9 publicaciones que incluyen ensayos de remoción de arsénico por macroalgas se han realizado en el periodo comprendido entre 2006 y 2018, no habiéndose encontrado registros del año 2000 al 2005, y posterior a 2018. El análisis por año mostró que se publicaron dos trabajos por año en 2006 y 2015 y uno en los años de 2009, 2012, 2013, 2017 y 2018. Estos trabajos se realizaron en siete países, de los cuales sólo uno es de América (Fig. 11). En relación con la cantidad de publicaciones generadas por país, dos fueron generadas en Portugal e Irán, así como una en Chile, China, India, Italia y Turquía (Fig. 11).



**Figura 11.** Países que han publicado trabajos sobre remoción de arsénico usando macroalgas entre 2000 y 2020.

### 7.2.1 Macroalgas marinas

La búsqueda de estudios que emplearon macroalgas marinas para remover arsénico del agua en el periodo comprendido del año 2000 a la fecha, arrojó publicaciones que datan del año 2006 al 2018. Las publicaciones disponibles en las distintas bases de datos utilizadas emplearon macroalgas de las tres divisiones para ensayos de remoción de arsénico. De la División Chlorophyta (algas verdes), se emplearon 3 géneros que fueron *Caulerpa*, *Ulothrix* y *Ulva*; de la División Ochrophyta-Pheophyceae (algas cafés), se han probado 6 géneros: *Ascophyllum*, *Colpomenia*, *Dictyopteris*, *Gongolaria* (como *Cystoseira*), *Lessonia* y *Sargassum* y de la División Rodophyta (algas rojas) dos géneros: *Ceramium* y *Gracilaria*. De las Chlorophytas hay cuatro estudios, en los cuales se evaluaron dos especies del género *Ulva*: *U. lactuca* que presentó una capacidad de sorción de 84% de As y en *U. rigida* que removió de 0.2 a 0.7  $\mu\text{g g}^{-1}$  de As (V) en solución. El alga verde *Ulothrix cylindricum* demostró una mayor remoción, 98%, de As (III), mientras que la también alga verde *Caulerpa racemosa* presentó una remoción de As (III) de

0.3-0.4  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Tabla 4). Ocho de los nueve estudios emplean algas Ochrophyta y de ellos, cuatro incluyen *Sargassum*, entre los que destaca *Sargassum muticum* que registró una capacidad de sorción de As (V) de hasta del 100%. Después de *Sargassum*, los géneros más estudiados son *Ascophyllum*, *Dictyopteris*, *Gongolaria* y *Lessonia*. Por último, en las Rodophytas se han estudiado dos especies del género *Gracilaria* con una máxima capacidad de sorción de arsénico del 85% en *G. corticata* en comparación con la remoción de *G. bursa-pastoris* del 8.6% y de *Ceramium ciliatum* del 8.8% (Tabla 4). En general se observa que, de mayor a menor, la capacidad de las macroalgas marinas para remover arsénico del agua dulce es: Ochrophytas > Chlorophytas > Rodophytas.

### 7.2.2 Especiación de arsénico: análisis y ensayos

El As (III) se determina mediante la técnica de Voltamperometría catódica de onda cuadrada (SW-CSV) (Vieira et al., 2017). Para As (V) se utiliza la Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-oes) (Hansen et al., 2006; Tsui et al., 2006; Pennesi et al., 2012), Espectrofotometría de absorción atómica (AAS) (Ferreira, 2015) y FTIR (Sulaymon et al., 2013; Christobel y Lipton, 2015).

La eficiencia para remover As (total), As (III) y de As (V) de agua dulce empleando algas marinas ha sido valorada en macroalgas verdes y café mientras que no se encontraron estudios que incluyan algas rojas para remoción de As (III) (Tabla 4). De los 9 estudios que evalúan la capacidad de algas marinas para remover As del agua dulce, cuatro se enfocan exclusivamente en As (V) (Hansen et al., 2006; Tsui et al., 2006; Pennesi et al., 2012; Ferreira, 2015), tres en As (III) y As (V) (Abtahi et al., 2013; Vieira et al., 2017; Tabaraki y Heidarizadi, 2018), uno exclusivamente en As (III) (Tuzen et al., 2009) y otro exclusivamente en As total (Christobel y Lipton, 2015).

Las isothermas empleadas para evaluar la capacidad de remoción de As que tienen los distintos géneros de macroalgas son las de Langmuir y Freundlich, las cuales se ajustan correctamente a los datos experimentales de equilibrio, describiendo el comportamiento de sorción de especies de arsénico de una manera eficiente (Hansen et al., 2006; Tsui et al., 2006; Tuzen et al., 2009;



Pennesi et al., 2012; Abtahi et al., 2013; Christobel y Lipton, 2015; Ferreira, 2015; Vieira et al., 2017).

### 7.2.3 Tratamientos empleados para potencializar la remoción de As

El uso de tratamientos químicos empleados para potencializar la sorción de As se encontró sólo en algas cafés, y no en las algas verdes y rojas (Tabla 4). Sin embargo, para los tres tipos de macroalgas marinas diversos autores coinciden en lavar la biomasa de alga con agua desionizada (Tuzen et al., 2009; Pennesi et al., 2012; Abtahi et al., 2013) o destilada (Hansen et al., 2006; Christobel y Lipton, 2015; Ferreira, 2015) previo al proceso de secado y triturado, con el fin de remover la mayor cantidad de iones metálicos ligeros como  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , y  $Mg^{2+}$  presentes en el agua de mar dejando disponibles la mayor cantidad de sitios de unión (Davis et al., 2003).

Para la remoción de As por macroalgas cafés, se identificaron tres tratamientos en los cuales se emplean soluciones de ácido nítrico ( $HNO_3$  0.1M) y ácido clorhídrico (HCl) y se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) como solución básica (Tabla 4). Uno de los tratamientos involucra el contacto con cloruro de calcio ( $CaCl_2$  0.2M) (Ferreira, 2015), en otro emplean nitrato de calcio tetrahidratado ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) (Tsui et al. 2006) y, por último, el cloruro de hierro ( $FeCl_3$  0.1M) (Vieira et al., 2017). En macroalgas cafés en los ensayos que no se usó un tratamiento para llevar a cabo la sorción de este elemento, se obtuvieron resultados positivos (Tabla 4).

Inclusive algunos estudios obtuvieron remociones de As por arriba del 50%, lo cual sugiere que la composición química de las algas tiene afinidad para remover arsénico del ambiente de manera natural. En contraste se observa que al utilizar  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  para activar grupos funcionales con el fin de mejorar la afinidad natural de *Sargassum hemiphyllum* por el As, la capacidad de remoción de este elemento inclusive disminuye (Tabla 4). Por otra parte, el alga *Ascophyllum nodosum* tratada con  $CaCl_2$  0.2M, potencializa la capacidad de sorción de As (V) hasta un 96% (Tabla 4). El tratamiento con mayor capacidad de sorción fue el  $FeCl_3$  0.1M, ya que la especie *Sargassum muticum* bajo este tratamiento, mostró ser capaz de remover el 95%

y 100% de As (III) y As(V), respectivamente (Tabla 4). Las algas del género *Sargassum* por su parte, son capaces de remover As entre un 62 y 87% sin necesidad de tratamiento (Tabla 4).

#### **7.2.4 Parámetros óptimos de remoción de As: factores físicos y químicos**

En general, el tamaño de la partícula del alga seca triturada más empleado se encuentra entre 0.2 a 0.8 mm, incluyendo los estudios relacionados con *Sargassum* (Tabla 4). El efecto del tamaño de la partícula del alga en la capacidad de remoción de arsénico no es evaluado por algún estudio. Entre 2 y 5 g de alga en 100 ml es lo que con mayor frecuencia se utiliza en los estudios. Para el caso específico de *Sargassum*, la cantidad de alga seca triturada o polvo empleada en los ensayos es entre 0.2 y 2 g en 100 ml (Tabla 4).

Por lo que respecta a la temperatura, se encontró que la temperatura promedio en la que se realizaron los estudios fue de 24°C; para el caso de *Sargassum* la temperatura promedio es de 22°C (Tabla 4). Algunos artículos reportan una temperatura ambiente al momento de realizar los ensayos, por lo cual no es posible describir este parámetro en su totalidad. Las condiciones de pH óptimo para remoción de arsénico oscilaron entre 5 y 7, siendo por lo tanto de ligeramente ácido a neutro (Tabla 4). El valor de pH=6 es el reportado con mayor frecuencia como óptimo, en 8 de 9 artículos (Tabla 4). Dos artículos establecen un pH de entre 2 y 2.5 como óptimo para remover As (V). El pH óptimo para Ochrophytas, osciló entre 6 - 7; en Chlorophytas pH 6 - 7 y en Rodophytas pH 2 – 8 (Tabla 4). En 8 de los 9 estudios, el alga permaneció entre 1 a 4 h en contacto con la solución contaminada por As, habiendo estudios que lograron la remoción de As en 30 minutos y otros hasta en 24 h. En el caso particular de *Sargassum* el tiempo óptimo que se reportó con un 95 y 100% de capacidad de remoción de As (III) y As (V) respectivamente, fue de 4 h de contacto (Tabla 4). La capacidad de remoción de las algas varía entre las algas dependiendo de la especie de As (III, V o As total). Exceptuando un trabajo en el cual se reporta una remoción de cero en alga tratada con nitrato de calcio, todos los demás estudios reportan remociones entre 55 y 100% del As presente en la solución (Tabla 4). La capacidad de remoción de cada alga depende de las condiciones de pH, volumen de solución, concentración inicial de arsénico, cantidad de alga empleada, tiempo de contacto alga-solución.

**Tabla 4.** Condiciones y tratamientos reportados en ensayos para remover arsénico en macroalgas marinas.

Especie alga	Especie As	Tamaño partícula seca (mm)	Cantidad de alga (g)	Concentración inicial mg L <sup>-1</sup>	Temperatura (°C)	Tratamiento	pH óptimo	Tiempo de contacto (horas)	Remoción (%)	Capacidad remoción q (mg g <sup>-1</sup> )	Referencia
<b>Chlorophyta</b>											
<i>Caulerpa racemosa</i>	As (V)	5–10	5	10	N/E	N/A	7	1		0.3-0.4	(Pennessi et al., 2012)
<i>Ulothrix cylindricum</i>	As (III)	0.5	4	10	20	N/A	6	1	98	4.4	(Tuzen et al., 2009)
<i>Ulva Lactuca</i>	As	0.5	3		27± 2	N/A	6	1.5	84	136.3	(Christobel y Lipton, 2015)
<i>Ulva rigida</i>	As (V)	5–10	5	10	N/E	N/A	6	1		0.2-0.7	(Pennessi et al., 2012)
<b>Ochrophyta-Phaeophyceae</b>											
<i>Ascophyllum nodosum</i>	As (V)	10	20		25	CaCl <sub>2</sub> 0.2M	6	8	96		(Ferreira, 2015)
<i>Colpomenia sinuosa</i>	As (III)	0.2-0.3	5	100	22	N/A	6	0.5	93	95.6	(Abtahi et al., 2013)
<i>C. sinuosa</i>	As (V)	0.2-0.3	10	100	22	N/A	2	0.5	89	59.9	(Abtahi et al., 2013)
<i>Dictyopteris polypodioides</i>	As (V)	5–10	5	10	N/E	N/A	7	1		0.9-1.0	(Pennessi et al., 2012)
<i>Cystoseira compressa</i>	As (V)	5–10	5	10	N/E	N/A	2	1		0.0-0.7	(Pennessi et al., 2012)
<i>Lessonia nigrescens</i>	As (V)	0.1-0.2	2		20	HNO <sub>3</sub>	2.5	2	55	45.2	(Hansen et al., 2006)
<i>Sargassum glaucescens</i>	As (III)	0.3–0.8	0.4	125	N/E	N/A	6	0.75	62	116.6	(Tabaraki y Heidarizadi, 2018)
<i>S. glaucescens</i>	As (V)	0.3–0.8	0.4	125	N/E	N/A	4	0.75	74	207.3	(Tabaraki y Heidarizadi, 2018)
<i>S. hemiphyllum</i>	As (V)	0.2-1.0	0.2	-	20	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 4H <sub>2</sub> O	5	24	0		(Tsui et al., 2006)
<i>S. muticum</i>	As (III)	5–12	0.3	2.5	20	FeCl <sub>3</sub> 0.1M	7	4	95	4.2	(Vieira et al., 2017)
<i>S. muticum</i>	As (V)	5–12	0.3	2.5	20	FeCl <sub>3</sub> 0.1M	7	4	100	7.3	(Vieira et al., 2017)
<i>S. wightii</i>	As	0.5	2		27± 2	N/A	6	1.5	87.1	98.1	(Christobel y Lipton, 2015)
<b>Rhodophyta</b>											
<i>Ceramium ciliatum</i>	As (V)	5–10	5	10	N/E	N/A	6	1		0.8-1.2	(Pennessi et al., 2012)
<i>Gracilaria bursa-pastoris</i>	As (V)	5–10	5	10	N/E	N/A	2	1		0.8-0.9	(Pennessi et al., 2012)
<i>Gracilaria corticata</i>	As	0.5	2		27± 2	N/A	8	1	85.4	165.6	(Christobel y Lipton, 2015)

N/E: no especifica. N/A: no aplica. Nombres revisados en AlgaBase (2021).

## 8. DISCUSIÓN

### 8.1 Concentración de arsénico

Las especies y morfotipos identificados en los arribazones de sargazo que se recolectaron en Puerto Morelos en los meses de junio a septiembre de 2019 fueron *Sargassum fluitans* III, *S. natans* I y *S. natans* VIII; siendo *S. fluitans* III la única que estuvo presente en los cuatro meses de muestreo. Estas especies y morfotipos han sido reportados en arribazones que llegan a las costas del Caribe mexicano (Rodríguez-Martínez et al., 2020).

En los ejemplares de *S. fluitans* III recolectados en el presente estudio las concentraciones de arsénico encontradas en los meses de junio ( $22.3 \pm 2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y julio ( $25.8 \pm 0.9 \mu\text{g g}^{-1}$ ) del 2019 fueron similares a los reportados en las Islas Turcas y Caicos ( $26.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Reino Unido en junio del 2019 para *S. fluitans* (Milledge et al., 2020). Sin embargo, en el presente estudio se observa que las concentraciones de arsénico en los ejemplares recolectados en los meses de agosto ( $70.9 \pm 9.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y septiembre ( $44.4 \pm 4.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) se incrementan tres y dos veces, respectivamente, en comparación con los meses previos. En las costas de Port Royal, Jamaica se reportó una concentración de  $58.3 \pm 2.3 \mu\text{g g}^{-1}$  en febrero del 2019 para *S. fluitans* III (Davis et al., 2021), la cual esta entre las concentraciones encontradas en este estudio en los meses de agosto y septiembre del mismo año.

En *S. natans* I los valores de arsénico ( $29.76 \mu\text{g g}^{-1}$ ) reportados en ejemplares recolectados en Islas Turcas y Caicos, Reino Unido (Milledge et al., 2020) son similares a la concentración más baja registrada en muestras provenientes de localidades del Caribe mexicano para la misma especie ( $32 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Rodríguez-Martínez et al., 2020). En contraste, los valores encontrados en *S. natans* I en este estudio ( $15.7 - 21.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) están por debajo de lo que reportan ambos estudios. La mayor concentración de arsénico reportada en *S. natans* I es de  $172 \mu\text{g g}^{-1}$  (Rodríguez-Martínez et al., 2020), la cual es 11 veces mayor a la máxima concentración encontrada en el mes de junio en el presente estudio.

Por su parte en *S. natans* VIII los valores reportados en este estudio para los meses junio ( $34.2 \pm 5.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y septiembre ( $33.2 \pm 0.8 \mu\text{g g}^{-1}$ ) son mayores a las concentraciones registradas en

Islas Turcas y Caicos, Reino unido ( $20.9 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Milledge et al., 2020), y del valor mínimo encontrado en recolectas a lo largo del Caribe mexicano ( $24 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Rodríguez-Martínez et al., 2020). Sin embargo, son 1.7 veces menores respecto a las reportadas en Port Royal, Jamaica ( $60.3 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Davis et al., 2021) y 4.2 veces menor al valor máximo de lo reportado para el Caribe mexicano ( $145 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Rodríguez-Martínez et al., 2020). Las concentraciones de arsénico varían entre especies y dependiendo del lugar y de la época de recolecta. Dichas variaciones se asocian con la especie (morfología, fisiología); las diferentes formas de la misma especie, puede relacionarse con una mayor o menor superficie de contacto para adsorción. Además, estudios precios sugieren que el patrón de acumulación varía entre las partes del alga, por ejemplo, la acumulación de Cu, Pb y Zn es similar en la base, estípites, órganos reproductores y primordios, mientras que el Fe tiene mayor afinidad en la base de las algas y el As tiende a acumularse más en los órganos reproductores y en los primordios o puntas de crecimiento (Kim, 2012). En estos estudios, la concentración de As ha sido evaluada sólo en biomasa de sargazo de arribazón, hace falta información sobre arsénico presente en sargazo de altamar y en diferentes condiciones biogeoquímicas.

Por otra parte, parece ser que también existe una diferencia entre el patrón de acumulación de elementos metálicos dependiendo de las condiciones ambientales disponibilidad de luz, temperatura, salinidad y proporción de nutrientes a las cuales se encuentre expuesta el alga. Además, existe cierta competencia en la captación de iones metálicos por los sitios de unión ya sea por iones metálicos presentes en el mar como iones de Ca, y K; en caso de condiciones limitantes de P, se puede esperar una mayor remoción de arseniato (Mamun et al., 2019a).

En las especies bentónicas, *S. buxifolium*, *S. cinctum*, *S. fusiforme*, *S. sinicola*, *Sargassum* sp. y *S. polyceratium* var. *ovatum*, la mayor concentración ( $88.5 \pm 2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) se registró en *Sargassum* sp. recolectada Chuburná, Yucatán en noviembre 2018; la cual es mayor a la concentración de arsénico de las especies pelágicas. En otras especies bentónicas de *Sargassum* se han registrado valores de hasta  $77 \mu\text{g g}^{-1}$  en *S. sinicola* (Rodríguez-Martínez et al., 2020), de  $78.8 \mu\text{g g}^{-1}$  en *S. cinctum* (Chakraborty y Owens, 2014), de hasta  $80 \mu\text{g g}^{-1}$  en *S. sinicola* (Leal-Acosta et al., 2013) y de hasta  $90 \mu\text{g g}^{-1}$  en *S. fusiforme* (Han et al., 2009). Resalta el valor de  $640 \mu\text{g g}^{-1}$  de arsénico

en *S. sinicola*, el cual fue registrado en una zona hidrotermal (Leal-Acosta et al., 2013). En contraste con lo anterior, también se ha reportado cantidades inferiores de As en especies bentónicas, como en el caso de la especie recolectada en el presente estudio *S. polyceratium* var. *ovatum* con  $3.5 \pm 1.0 \mu\text{g g}^{-1}$  de arsénico. Valores similares han sido reportados para *S. sinicola* con  $7.55 \mu\text{g g}^{-1}$  en Bahía de Loreto, México (Sánchez-Rodríguez et al., 2001), *Sargassum* sp. con  $9.95 \mu\text{g g}^{-1}$  en Todos os Santos, Brasil (Brito et al., 2012) y *S. buxifolium* con  $7 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$  en Cuba (Leyte-Vidal et al., 2019).

Los valores contrastantes de As entre especies bentónicas pudieran explicarse debido a que éstas se encuentran sujetas a un sustrato, esto es a las condiciones del sitio. Sí en el área hay presencia constante de elementos traza, es factible que sean acumulados en el alga, ya sea en mayor o menor cantidad dependiendo de la concentración y tiempo de permanencia de estos elementos en el ecosistema bajo estudio.

Por otra parte, los valores promedio de arsénico encontrados en los ejemplares analizados de sargazo se encuentran por debajo del valor máximo aceptable que debe estar presente en el alimento que se destine para consumo animal que es de  $40 \mu\text{g g}^{-1}$  (Rodríguez-Martínez et al., 2020), excepto en los ejemplares de *S. fluitans* III recolectados en los meses de agosto y septiembre, y en los de *Sargassum* sp. recolectados en el año 2018 en Chuburná, Yucatán. Estos resultados, resaltan la importancia de analizar las concentraciones de arsénico en distintas localidades a lo largo de año, con la finalidad de identificar los usos potenciales del recurso y contribuir al desarrollo políticas para el uso y manejo del recurso.

## **8.2 Remoción de arsénico**

De acuerdo con la OMS (2006) existe una preocupación por el consumo de agua subterránea contaminada por As, en países como Argentina, Bangladesh, Camboya, Chile, China, Estados Unidos de América, Hungría, México, Rumania, Tailandia y Vietnam, la cual se ha extendido a otros países en búsqueda de estrategias para mitigar el consumo de As del agua potable. Sin embargo, en los últimos 20 años son pocos los trabajos (9) sobre remoción de As por

macroalgas, la mayoría en países de Asia. De los países mencionados sólo dos de ellos cuentan con trabajos de remoción de As usando macroalgas, China y Chile.

En el caso de macroalgas marinas, predominan los estudios de remoción de As (V). Particularmente, las algas café acumulan hasta cuatro veces más As (V) que As (III) en concentraciones iguales en agua marina (Neff, 1997), aunque también ha sido evaluada la remoción de As (III) con buenos resultados. En general, las Ochrophytas-Phaeophyceae o algas pardas, presentan mayor concentración de As que en algas rojas (Rhodophytas) o verdes (Chlorophyta) (Taylor y Jackson, 2016) debido a la composición de su pared celular principalmente a los alginatos y fucoidanos responsables de la quelación del elemento. Aunque la mayoría de los autores coinciden que el uso de macroalgas marinas particularmente aquellas del género *Sargassum* son buenos biosorbentes de As, el número de artículos de remoción ha disminuido en los últimos años. En estudios recientes el interés se ha orientado a comprender las funciones metabólicas mediante las cuales las macroalgas son capaces de captar, biotransformar y eliminar el As tanto en su estado de oxidación (III) y (V), así como sus efectos (Ma et al., 2018; Mamun et al., 2019a). Para ello, se ha medido la tasa fotosintética y el crecimiento de las algas como indicadores de contaminación de As (Mamun et al., 2019b).

El arseniato o As (V) es el arsénico inorgánico (AI) que predomina en ambientes aerobios. Además, es adsorbido en las superficies de organismos acuáticos como son las algas y minerales oxidados de Fe, Mn, y Al. Mientras que el arsenito o As (III) predomina en ambientes anóxicos, y es un oxianión más móvil y se adsorbe débilmente en minerales (Mamun et al., 2019a). Sin embargo, esta especie de As son las principales formas biodisponibles en el agua de mar. La especiación del As puede variar dependiendo de procesos de oxido-reducción y a diferentes condiciones de pH. Estudios previos sugieren que las macroalgas del género *Sargassum* son biomateriales eficientes para remoción de metales pesados o metaloides como lo es el As en sus dos estados de oxidación más comunes As(III) y As (V) (Christobel y Lipton, 2015; Vieira et al., 2017; Tabaraki y Heidarizadi, 2018). Lo anterior sugiere que es factible el emplear al alga café *Sargassum sinicola* la cual es un recurso abundante y escasamente aprovechado en la región de Baja California Sur, como material biosorbente de As (III) y As (V).

En las Ochrophytas -Phaeophyceae o algas cafés, se ha reportado el uso de tratamientos químicos para potencializar la capacidad de sorción. Entre estos destacan el  $\text{CaCl}_2$  0.2M a pH 8 para *Ascophyllum nodosum* con un 96% de remoción de As (V) (Ferreira, 2015) y  $\text{FeCl}_3$  0.1M a pH 4 empleando a *Sargassum muticum* removiendo entre el 95% y 100% de As (III) y As (V), respectivamente (Vieira et al., 2017). Este tratamiento posee la mejor respuesta en cuanto a remoción de As se trata, y podría describirse que actúa bajo dos procesos, ya que de manera natural el As (V) es capaz de adsorberse en la superficie de sargazo, aunado a esto el As (V) también se une a minerales oxidados como lo es el Fe, por lo cual al tener mayor superficie de unión sargazo-placa de Fe- As (V) este aumentará su porcentaje de remoción. Además, el tratamiento de  $\text{FeCl}_3$  ha sido empleado en tratamientos de coagulación para remoción de As de una manera eficiente (Bhakta y Ali, 2020). Se ha reportado que la biomasa de *Sargassum hemiphyllum* tratada con  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  inhabilita la capacidad de alga para remover aniones metálicos como el As a pH 5 (Tsui et al., 2006). Lo anterior sugiere que, dependiendo de la presentación química del calcio, esta puede potencializar o bloquear la capacidad de sorción de As. Si bien el fin de los tratamientos es potencializar la capacidad de sorción, algunos de estos no muestran ventaja alguna en la capacidad de adsorción entre alga virgen y el alga tratada. Por lo menos en lo que respecta a las Chlorophytas bajo tratamientos como amonio, protonación con  $\text{HNO}_3$  o HDTMA (Filote et al., 2017).

En cuanto a la cantidad de alga, si bien la mayor cantidad de biosorbente aumenta el número de sitios de unión disponibles y, por lo tanto, incrementa la biosorción, esta relación no es lineal, ya que a cierta concentración de biosorbente, la capacidad de biosorción disminuye debido al efecto de pantalla y la protección de los sitios de unión (Tabaraki y Heidarizadi, 2018). Por su parte, el tamaño de la partícula no parece ser un factor de importancia para efectuar los bioensayos, ya que no se ha encontrado justificación del tamaño óptimo de partícula para los tratamientos. Sin embargo, se sugiere hidratar con agua desionizada previo a someterlo al ensayo.



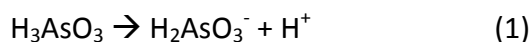
### 8.2.1 Temperatura

La biosorción de cualquier metal depende de factores como temperatura, pH y tiempo de contacto. En relación a la temperatura, muchos biosorbentes presentan una capacidad óptima de adsorción en un rango de temperatura de 20-40°C (Bhakta y Ali, 2020). De acuerdo con lo observado en la Tabla 4, vemos que los valores de temperatura reportados caen entre este rango de temperatura óptima. El rango de temperatura observado va de 20 °C a 27 °C el cual parece ser ideal para remoción de As. A esta temperatura, los poros de las algas se agrandan dando como resultado un aumento de la superficie disponible para la sorción. Sin embargo, se ha observado también que a temperaturas superiores a 25°C disminuye el porcentaje de remoción, una de las razones podría ser la destrucción de algunos sitios activos (Sulaymon et al., 2013). Por lo tanto, no solo ocurren reacciones químicas en el proceso de biosorción, sino también fenómenos físicos como la temperatura que actúan como parámetros para aumentar la capacidad de remoción.

### 8.2.2 pH

En los procesos de biosorción, el pH afecta en dos aspectos: en la solubilidad de metal y en la carga neta del biosorbente, dado que adsorberá o liberará protones dependiendo de los grupos funcionales que contenga (Sulaymon et al., 2013). El arsénico tiende a ser estable con una carga neutra como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  en un rango de pH de 1 a 2 y como anión monovalente y bivalente a pH entre 3 y 8 (Pennesi et al., 2012; Ender et al., 2019). Adicionalmente, al disminuir el pH ocurre la neutralización de las cargas negativas de la pared celular del alga como consecuencia de la disociación de grupos aniónicos ( $\text{COO}^-$ ) y el incremento de cargas positivas debido a la protonación de los grupos amina ( $\text{NH}_4^+$ ) (Pennesi et al., 2012). Ambos eventos favorecen que sean adsorbidos una mayor cantidad de aniones. Entre las algas, se observa que difiere su pH óptimo para remover arsénico del agua. La mayoría de las algas marinas remueven una mayor cantidad de arsénico a pH de 6. Sin embargo, entre especies de arsénico, el pH óptimo para su remoción también difiere. A pH = 6 predomina las especies monoaniónica ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) y neutra ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) que son las especies responsables de la adsorción de As (III), substituyendo los iones

hidroxilo o las moléculas de agua. La especiación del arsenito en una solución en un rango de pH de 3 a 11 es controlada por la siguiente reacción:



Las especies neutras de carga ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) no tienen interacción electrostática con la macroalga. Sin embargo, estas especies pueden interactuar con los grupos amino no protonados. Algunos grupos hidroxilo de la macroalga pueden estar involucrados en coordinación con la propia solución. De los 9 estudios analizados (Hansen et al., 2006; Tsui et al., 2006; Tuzen et al., 2009; Pennesi et al., 2012; Abtahi et al., 2013; Christobel y Lipton, 2015; Ferreira, 2015; Vieira et al., 2017; Tabaraki y Heidarizadi, 2018), no se observa un pH que sea óptimo mayor a 8. Esto puede deberse a que la densidad de grupos  $\text{OH}^-$  se vuelven dominantes al volverse cada vez más alcalino el ambiente, y estos iones compiten con las especies de arsénico  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ .

Adicionalmente, los grupos carboxilo, hidroxilo, y amida de las macroalgas pueden estar negativamente cargados bajo condiciones alcalinas. Por lo tanto, existen fuerzas repulsivas entre la biomasa cargada negativamente y los aniones ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  y  $\text{HASO}_3^{2-}$ ) que reduce la eficiencia de sorción por parte de la macroalga. La especiación del As (V) también está en función del pH. También a un pH entre 1 y 2 predominan especies neutras  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y especies negativamente cargadas  $\text{HASO}_4^{2-}$  a un pH entre 7 y 10 (Pennesi et al., 2012). La biosorción de As (V) al igual que As (III) está basada en las interacciones fisicoquímicas entre el metal y los grupos funcionales de la pared celular como es el intercambio iónico, la complejación e interacciones electrostáticas. Motivo por el cual es importante tener presente el pH óptimo para potencializar la sorción; en algas marinas diversos autores coinciden que el pH óptimo oscila en concentraciones ligeramente ácidos un rango de pH 6-7.

Por lo tanto, el pH de la solución donde interactúa la macroalga y los grupos funcionales influirá no sólo en la especiación del As sino también en la disponibilidad de los grupos funcionales. Sin embargo, también debe considerarse que la morfología de la macroalga también desempeña un

papel muy relevante, dado que la estereoquímica de la pared celular puede presentar sitios que obstaculicen la adsorción del arsénico y por lo tanto evitar que sea removido de la solución.

Finalmente, la información generada muestra el potencial de usar la biomasa de macroalgas, particularmente de macroalgas cafés del género *Sargassum* para la adsorción de As. Sin embargo, se tendrían que hacer ensayos de especie de interés para conocer las condiciones óptimas particularmente de pH, temperatura y cantidad de alga necesaria para la remoción de As en sus diferentes formas, así como los mecanismos asociados. Además, es necesario valorar y proponer alternativas para el manejo de la biomasa usada en el proceso de remoción.

## 9. CONCLUSIÓN

Se encontraron dos especies y tres morfotipos de sargazo pelágico en el Caribe mexicano. *S. fluitans* III fue la especie que se encontró presente en los 4 meses de muestreo, particularmente en el mes de agosto se registraron concentraciones de hasta 4 veces mayores ( $70.86 \mu\text{g g}^{-1}$ ) a las estimadas en los meses de junio y julio. *S. natans* VIII en cuanto a concentración de As se refiere, es más similar a *S. fluitans* III que a *S. natans* I. Hasta el momento, el tratamiento químico que reporta hasta el 95% y 100% de remoción de As (III) como de As (V) respectivamente, resulta ser el propuesto por (Vieira et al., 2017) empleando  $\text{FeCl}_3$  0.1M a pH 7. Finalmente, el arsénico tiende a removerse mejor en condiciones de pH ligeramente ácidas (pH 6-7) tanto el As (III) como el As (V).

## 10. LITERATURA CITADA

- Abtahi, M., Mesdaghinia, A., Saeedi, R., Nazmara, S., 2013. Biosorption of As(III) and As(V) from aqueous solutions by brown macroalga *Colpomenia sinuosa* biomass: kinetic and equilibrium studies. *Desalination Water Treat.* 51, 3224–3232. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749034>
- Ali, H., Khan, E., Sajad, M.A., 2013. Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere* 91, 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
- Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z., 2015. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *J. Mol. Liq.* 209, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.023>
- Arumugam, N., Chelliapan, S., Kamyab, H., Thirugnana, S., Othman, N., Nasri, N., 2018. Treatment of Wastewater Using Seaweed: A Review. *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 15, 2851. <https://doi.org/10.3390/ijerph15122851>
- Bast, F 2014. An Illustrated Review on Cultivation and Life History of Agronomically Important Seaplants. In: Vitor Hugo Pomin (Ed.), *Seaweed: Mineral Composition, Nutritional and Antioxidant Benefits and Agricultural Uses*, Nova Publishers, New York, pp. 39-70. ISBN: 978-1-63117-571-8
- Bhakta, J.N., Ali, M.M., 2020. Biosorption of Arsenic: An Emerging Eco-technology of Arsenic Detoxification in Drinking Water. In: Fares, A., Singh, S.K. (Eds.), *Arsenic Water Resources Contamination, Advances in Water Security*. Springer International Publishing, Cham, pp. 207–230. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-21258-2\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-21258-2_9)
- Brito, G.B., de Souza, T.L., Bressy, F.C., Moura, C.W.N., Korn, M.G.A., 2012. Levels and spatial distribution of trace elements in macroalgae species from the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 2238–2244. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.06.022>
- Bühl, V., Álvarez, M.C., Torre, M.H., Pistón, M., Mañay, N., 2017. Biomonitoring of arsenic in woodworkers exposed to CCA and evaluation of other non-occupational sources in Uruguay. *Int. J. Occup. Environ. Health* 23, 71–80. <https://doi.org/10.1080/10773525.2018.1425654>
- Castañé P.M., Topalián M.I., Cordero R.R, Salibián, A. 2003. Influencia de la especiación de los

- metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Rev Toxicol* 20, 13–18.
- Caussy, D., 2003. Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 56, 164–173. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00059-9)
- Chakraborty, S., Owens, G., 2014. Metal distributions in seawater, sediment and marine benthic macroalgae from the South Australian coastline. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11, 1259–1270. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0310-4>
- Chen, Y., Parvez, F., Gamble, M., Islam, T., Ahmed, A., Argos, M., Graziano, J.H., Ahsan, H., 2009. Arsenic exposure at low-to-moderate levels and skin lesions, arsenic metabolism, neurological functions, and biomarkers for respiratory and cardiovascular diseases: Review of recent findings from the Health Effects of Arsenic Longitudinal Study (HEALS) in Bangladesh. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 239, 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.01.010>
- Cheng, S.Y., Show, P.-L., Lau, B.F., Chang, J.-S., Ling, T.C., 2019. New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. *Trends Biotechnol.* 37, 1255–1268. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.04.007>
- Christobel, J., Lipton, A.P., 2015. Evaluation of macroalgal biomass for removal of heavy metal Arsenic (As) from aqueous solution 4, 12.
- Davis, D., Simister, R., Campbell, S., Marston, M., Bose, S., McQueen-Mason, S.J., Gomez, L.D., Gallimore, W.A., Tonon, T., 2021. Biomass composition of the golden tide pelagic seaweeds *Sargassum fluitans* and *S. natans* (morphotypes I and VIII) to inform valorisation pathways. *Sci. Total Environ.* 762, 143134. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143134>
- Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.* 37, 4311–4330. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)
- Domozych, D.S., 2011. Algal Cell Walls, in: John Wiley & Sons, Ltd (Ed.), *ELS*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, p. a0000315.pub3. <https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0000315.pub3>
- Ender, E., Subirana, M.A., Raab, A., Krupp, E.M., Schaumlöffel, D., Feldmann, J., 2019. Why is NanoSIMS elemental imaging of arsenic in seaweed (*Laminaria digitata*) important for

- understanding of arsenic biochemistry in addition to speciation information? J. Anal. At. Spectrom. 34, 2295–2302. <https://doi.org/10.1039/C9JA00187E>
- Fernández, F., Boluda, C.J., Olivera, J., Guillermo, L.A., Gómez, B., Echavarría, E., 2017. ANÁLISIS ELEMENTAL PROSPECTIVO DE LA BIOMASA ALGAL ACUMULADA EN LAS COSTAS DE LA REPÚBLICA DOMINICANA DURANTE 2015 44, 12.
- Ferreira, A.C.D.R. (2015). Study of arsenic biosorption in *Ascophyllum nodosum*. Master Thesis. Universidade do Porto.
- Figueira, P., Henriques, B., Teixeira, A., Lopes, C.B., Reis, A.T., Monteiro, R.J.R., Duarte, A.C., Pardal, M.A., Pereira, E., 2016. Comparative study on metal biosorption by two macroalgae in saline waters: single and ternary systems. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 11985–11997. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6398-6>
- Filote, C., Ungureanu, G., Boaventura, R., Santos, S., Volf, I., Botelho, C., 2017. Green macroalgae from the Romanian coast of Black Sea: Physico-chemical characterization and future perspectives on their use as metal anions biosorbents. Process Saf. Environ. Prot. 108, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.002>
- González-Bermúdez, Y., Rodríguez-Rico, I.L., Guibal, E., Calero de Hoces, M., Martín-Lara, M.Á., 2012. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. Chem. Eng. J. 183, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.022>
- Han, C., Cao, X., Yu, J.-J., Wang, X.-R., Shen, Y., 2009. Arsenic Speciation in *Sargassum fusiforme* by Microwave-Assisted Extraction and LC-ICP-MS. Chromatographia 69, 587–591. <https://doi.org/10.1365/s10337-008-0917-7>
- Hansen, H.K., Ribeiro, A., Mateus, E., 2006. Biosorption of arsenic(V) with *Lessonia nigrescens*. Miner. Eng. 19, 486–490. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.018>
- Jayasumana, C., Fonseka, S., Fernando, A., Jayalath, K., Amarasinghe, M., Siribaddana, S., Gunatilake, S., Paranagama, P., 2015. Phosphate fertilizer is a main source of arsenic in areas affected with chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka. SpringerPlus 4, 90. <https://doi.org/10.1186/s40064-015-0868-z>
- Kim, S.K., 2012. Handbook of marine microalgae: biotechnology and applied phycology. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ.

- Leal-Acosta, M.L., Shumilin, E., Mirlean, N., Baturina, E.L., Sánchez-Rodríguez, I., Delgadillo-Hinojosa, F., Borges-Souza, J., 2018. Intertidal geothermal hot springs as a source of trace elements to the coastal zone: A case study from Bahía Concepción, Gulf of California. *Mar. Pollut. Bull.* 128, 51–64. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.007>
- Leal-Acosta, M.L., Shumilin, E., Mirlean, N., Delgadillo-Hinojosa, F., Sánchez-Rodríguez, I., 2013. The impact of marine shallow-water hydrothermal venting on arsenic and mercury accumulation by seaweed *Sargassum sinicola* in Concepcion Bay, Gulf of California. *Environ. Sci. Process. Impacts* 15, 470. <https://doi.org/10.1039/c2em30866e>
- Lee, R.E., 2008. *Phycology*. Fourth edition. Colorado State University. Cambridge University Press. 560 pp.
- Leyte-Vidal, J.J.P., González-Fernández, E.L.A., Gutiérrez-Artiles, L.O., Márquez-Llauger, L., Cristo, L.T.A.-D., 2019. Caracterización de tres bioindicadores de contaminación por metales pesados 18.
- Leyva-Ramos, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. *Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones.*, (1), 160–170.
- Ma, Z., Lin, L., Wu, M., Yu, H., Shang, T., Zhang, T., Zhao, M., 2018. Total and inorganic arsenic contents in seaweeds: Absorption, accumulation, transformation and toxicity. *Aquaculture* 497, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2018.07.040>
- Mamun, M.A.A., Omori, Y., Miki, O., Rahman, I.M.M., Mashio, A.S., Maki, T., Hasegawa, H., 2019a. Comparative biotransformation and detoxification potential of arsenic by three macroalgae species in seawater: Evidence from laboratory culture studies. *Chemosphere* 228, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.056>
- Mamun, M.A.A., Omori, Y., Papry, R.I., Kosugi, C., Miki, O., Rahman, I.M.M., Mashio, A.S., Maki, T., Hasegawa, H., 2019b. Bioaccumulation and biotransformation of arsenic by the brown macroalga *Sargassum patens* C. Agardh in seawater: effects of phosphate and iron ions. *J. Appl. Phycol.* 31, 2669–2685. <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1721-x>
- Martinez, V.D., Vucic, E.A., Becker-Santos, D.D., Gil, L., Lam, W.L., 2011. Arsenic Exposure and the Induction of Human Cancers. *J. Toxicol.* 2011, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2011/431287>
- Martínez-Rodríguez, Lilia, I. 2020. Composición de isótopos estables de carbono y nitrógeno en



- especies pelágicas de sargazo [Tesis]. Centro de investigaciones biológicas del Noroeste, S.C; 2020
- Matheickal, J.T., Yu, Q., 1997. Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*. *Miner. Eng.* 10, 947–957. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00076-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00076-9)
- Mazur, L.P., Cechinel, M.A.P., de Souza, S.M.A.G.U., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P., 2018. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 223, 215–253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.086>
- Mehta, S.K., Gaur, J.P., 2005. Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions From Wastewater: Progress and Prospects. *Crit. Rev. Biotechnol.* 25, 113–152. <https://doi.org/10.1080/07388550500248571>
- Mendoza-Carrión, Gabriela. 2003. Estructura genética de *Sargassum lapazeanum* (sargassaceae:Phaeophyceae) en escalas interpoblacional, local y regional: estimación de posibles patrones de dispersión. [Tesis Maestría]. Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C. La Paz, BCS. 93pp.
- Milledge, J.J., Maneein, S., Arribas López, E., Bartlett, D., 2020. *Sargassum* Inundations in Turks and Caicos: Methane Potential and Proximate, Ultimate, Lipid, Amino Acid, Metal and Metalloid Analyses. *Energies* 13, 1523. <https://doi.org/10.3390/en13061523>
- Mitra, A., Chatterjee, S., Gupta, Dharmendra K., 2017. Uptake, Transport, and Remediation of Arsenic by Algae and Higher Plants, in: Gupta, Dharmendra Kumar, Chatterjee, S. (Eds.), *Arsenic Contamination in the Environment*. Springer International Publishing, Cham, pp. 145–169. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-54356-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-54356-7_7)
- Mohan, D., Pittman, C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.* 142, 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- Moreno-Carmona, A. D. 2012. Estudio de absorción de Antiinflamatorios no Esteroidales en Plantas de Trigo y adsorción en Suelos de la Región Metropolitana [Tesis]. Universidad de Chile
- Neff, J.M., 1997. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 917–927. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160511>
- Oremland, R.S., 2003. The Ecology of Arsenic. *Science* 300, 939–944.

<https://doi.org/10.1126/science.1081903>

- Osuna-Martínez, C.C., Armienta, M.A., Bergés-Tiznado, M.E., Páez-Osuna, F., 2021. Arsenic in waters, soils, sediments, and biota from Mexico: An environmental review. *Sci. Total Environ.* 752, 142062. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142062>
- Parr, A. 1939. Quantitative Observations on the Pelagic Sargassum Vegetation of the Western North Atlantic. *Bulletin of the Bingham Oceanographic Collection*, vol. VI, part 7. Peabody Museum of Natural History, Yale University, New Haven, CT, 93 pp.
- Patrón-Prado, M., Acosta-Vargas, B., Serviere-Zaragoza, E., Méndez-Rodríguez, L.C., 2010. Copper and Cadmium Biosorption by Dried Seaweed *Sargassum sinicola* in Saline Wastewater. *Water. Air. Soil Pollut.* 210, 197–202. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0241-3>
- Patrón-Prado, M., Casas-Valdez, M., Serviere-Zaragoza, E., Zenteno-Savín, T., Lluch-Cota, D.B., Méndez-Rodríguez, L., 2011. Biosorption Capacity for Cadmium of Brown Seaweed *Sargassum sinicola* and *Sargassum lapazeanum* in the Gulf of California. *Water. Air. Soil Pollut.* 221, 137–144. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0776-y>
- Patrón-Prado, M., Lodeiro, P., Lluch-Cota, D.B., Serviere-Zaragoza, E., Casas-Valdez, M., Zenteno-Savín, T., Méndez-Rodríguez, L., 2013. Efficiency of copper removal by *Sargassum sinicola* in batch and continuous systems. *J. Appl. Phycol.* 25, 1933–1937. <https://doi.org/10.1007/s10811-013-0031-6>
- Pennesi, C., Vegliò, F., Totti, C., Romagnoli, T., Beolchini, F., 2012. Nonliving biomass of marine macrophytes as arsenic(V) biosorbents. *J. Appl. Phycol.* 24, 1495–1502. <https://doi.org/10.1007/s10811-012-9808-2>
- Pérez-Mínguez, I.P., 2015. *Ecotoxicología del arsénico en suelos de la comunidad de Madrid*. Facultad de Farmacia. Departamento de Edafología. Universidad Autónoma de Madrid, España. 23pp
- Rahman, M.A., Hassler, C., 2014. Is arsenic biotransformation a detoxification mechanism for microorganisms? *Aquat. Toxicol.* 146, 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.11.009>
- Rodríguez-Castañeda, A.P., Sánchez-Rodríguez, I., Shumilin, E.N., Sapozhnikov, D., 2006. Element concentrations in some species of seaweeds from La Paz Bay and La Paz Lagoon,

- south-western Baja California, Mexico, in: Anderson, R., Brodie, J., Onsøyen, E., Critchley, A.T. (Eds.), Eighteenth International Seaweed Symposium. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 173–182. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5670-3\\_22](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5670-3_22)
- Rodríguez-Martínez, R.E., Roy, P.D., Torrescano-Valle, N., Cabanillas-Terán, N., Carrillo-Domínguez, S., Collado-Vides, L., García-Sánchez, M., van Tussenbroek, B.I., 2020. Element concentrations in pelagic Sargassum along the Mexican Caribbean coast in 2018-2019. PeerJ 8, e8667. <https://doi.org/10.7717/peerj.8667>
- Sánchez-Rodríguez, I., Huerta-Díaz, M.A., Choumiline, E., Holguín-Quiñones, O., Zertuche-González, J.A., 2001. Elemental concentrations in different species of seaweeds from Loreto Bay, Baja California Sur, Mexico: implications for the geochemical control of metals in algal tissue. Environ. Pollut. 114, 145–160. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00223-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00223-2)
- Santos, S., Ungureanu, G., Boaventura, R., Botelho, C., 2015. Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods. Sci. Total Environ. 521–522, 246–260. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.107>
- Sari, A., Tuzen, M., 2008. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. J. Hazard. Mater. 160, 349–355. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.005>
- Schell, J., Goodwin, D., Siuda, A., 2015. Recent Sargassum Inundation Events in the Caribbean: Shipboard Observations Reveal Dominance of a Previously Rare Form. Oceanography 28, 8–10. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.70>
- Sharma, V.K., Sohn, M., 2009. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. Environ. Int. 35, 743–759. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
- Son, E.-B., Poo, K.-M., Mohamed, H.O., Choi, Y.-J., Cho, W.-C., Chae, K.-J., 2018. A novel approach to developing a reusable marine macro-algae adsorbent with chitosan and ferric oxide for simultaneous efficient heavy metal removal and easy magnetic separation. Bioresour. Technol. 259, 381–387. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.077>
- Sulaymon, A.H., Mohammed, A.A., Al-Musawi, T.J., 2013. Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 3011–3023.

<https://doi.org/10.1007/s11356-012-1208-2>

- Tabaraki, R., Heidarizadi, E., 2018. Simultaneous biosorption of Arsenic (III) and Arsenic (V): Application of multiple response optimizations. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 166, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.063>
- Taylor, V.F., Jackson, B.P., 2016. Concentrations and speciation of arsenic in New England seaweed species harvested for food and agriculture. *Chemosphere* 163, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.004>
- Torregroza-Espinosa, A.C., Martínez-Mera, E., Castañeda-Valbuena, D., González-Márquez, L.C., Torres-Bejarano, F., 2018. Contamination Level and Spatial Distribution of Heavy Metals in Water and Sediments of El Guájaro Reservoir, Colombia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 101, 61–67. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2365-x>
- Tsui, M.T.K., Cheung, K.C., Tam, N.F.Y., Wong, M.H., 2006. A comparative study on metal sorption by brown seaweed. *Chemosphere* 65, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.002>
- Tuzen, M., Sari, A., Mendil, D., Uluozlu, O.D., Soylak, M., Dogan, M., 2009. Characterization of biosorption process of As(III) on green algae *Ulothrix cylindricum*. *J. Hazard. Mater.* 165, 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.020>
- Vázquez-Delfín E., Ávila-Velázquez V. & Robledo, V. (2020). *SargaZoom*, Cinvestav Mérida (versión 1.1.2) [Aplicación móvil]. Descargado de: <https://apps.apple.com./us/app/sargazoom/id1526758646>
- Vieira, B.R.C., Pintor, A.M.A., Boaventura, R.A.R., Botelho, C.M.S., Santos, S.C.R., 2017. Arsenic removal from water using iron-coated seaweeds. *J. Environ. Manage.* 192, 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.054>
- Wu, Yunhai, Wen, Y., Zhou, J., Dai, Q., Wu, Yunying, 2012. The characteristics of waste *Saccharomyces cerevisiae* biosorption of arsenic(III). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 3371–3379. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0861-9>
- Wurl, J., Mendez-Rodriguez, L., Acosta-Vargas, B., 2014. Arsenic content in groundwater from the southern part of the San Antonio-El Triunfo mining district, Baja California Sur, Mexico. *J. Hydrol.* 518, 447–459. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.05.009>
- Xu, B., Yu, J.Y., Xie, T., Li, Y.L., Liu, M.J., Guo, J.X., Li, H.L., Yu, Y., Zheng, C.Y., Chen, Y.H., Wang,

G., 2018. Brassinosteroids and iron plaque affect arsenic and cadmium uptake by rice seedlings grown in hydroponic solution. *Biol. Plant.* 62, 362–368. <https://doi.org/10.1007/s10535-018-0784-5>

Zar, J.H., 2010. *Biostatistical analysis*, 5th ed. ed. Prentice-Hall/Pearson, Upper Saddle River, N.J.

Zhao, L., Wang, J., Zhang, P., Gu, Q., Gao, C., 2018. Absorption of Heavy Metal Ions by Alginate, in: *Bioactive Seaweeds for Food Applications*. Elsevier, pp. 255–268. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813312-5.00013-3>