



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA BIOSORCIÓN DE CADMIO POR  
CYMODOCEA NODOSA**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**Q U Í M I C A**  
P R E S E N T A :  
**LONGNI MARGARITA RAMÍREZ LEMUS**



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

MEXICO, D.F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

Presidente:

Prof. Elvia Pilar Martínez Izaguirre

Vocal:

Prof. Marisela Gutiérrez Franco

Secretario:

Prof. José Luz González Chávez

1er Suplente:

Prof. Nadia Marcela Munguía Acevedo

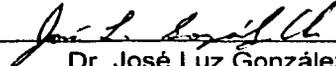
2do Suplente:

Prof. Rosa Elva Rivera Santillán

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado (Departamento de Química Analítica. Laboratorio 104), Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:

  
Dr. José Luz González Chávez

Sustentante:

  
Longni Margarita Ramírez Lemus

# AGRADECIMIENTOS

A la fundación UNAM, por la beca concedida mediante el Programa de Apoyo a la Titulación (PROBETEL).

Al Laboratorio de Absorción Atómica de la División de Estudios de Posgrado, muy especialmente a la Q. Nadia Munguía, por su disposición y apoyo en la realización de los análisis requeridos.

Al Dr. José Luz González Chávez, por otorgarme su confianza al concederme un lugar dentro de su equipo de trabajo, por su paciencia, por su tiempo, por su inapreciable ayuda y apoyo durante mi carrera.

A cada uno de los miembros del jurado evaluador.

A la Universidad Nacional Autónoma de México. **Máxima Casa de Estudios.**

# Dedicatoria

A la memoria de *mi padre mayor* **Victor G. Lemus**, por haberme dejado el mayor ejemplo de superación y tenacidad. Descansa en paz abuelito.

A toda mi **familia** por el apoyo incondicional que siempre me han brindado, por el cariño y el amor con el que me educaron.

A la Profesora **Ana Avelina Vega** y al I.Q. **Luis González García**, a quienes debo mi gusto por las Ciencias Químicas.

Al Ingeniero **Yukihiko Minami Koyama**, por enseñarme a tener la fuerza de enfrentarme ante los retos, por su apoyo y comprensión, por todas sus enseñanzas, por ser un excelente maestro y amigo.

Al Dr. **Hugo Morales**, de quien tengo el mejor recuerdo como profesor de la Facultad de Química a pesar del tiempo y la distancia.

Al Dr. **José Luz González**, porque a pesar de no haberme tenido nunca como alumna en el aula, me enseñó mucho más que fórmulas y algoritmos. Gracias por la lección de vida, por escucharme y por haberme distinguido con su amistad.

A todos mis amigos de la facultad de Química, muy especialmente a **Carlos Ribera, Heriberto Prado, Erwin Sánchez** y **Fabián Urbina** por todos los sueños y experiencias compartidas.

A mi amiga **Olivia Zamora**, por ser eso, una verdadera amiga y compañera. Gracias por el enorme apoyo durante toda nuestra carrera y aún después de ésta.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b>	1
<b>Introducción</b>	2
<b>I. Generalidades</b>	4
1.1 Contaminación del agua por metales pesados	4
1.2 Remediación de las aguas residuales contaminadas por metales pesados	5
1.3 La biosorción como alternativa	6
1.4 <i>Cymodocea nodosa</i>	10
1.5 Metales pesados. Efectos en la salud humana	11
1.6 El Cadmio	13
1.7 Manejo de las aguas residuales mexicanas. Niveles permitidos de cadmio	17
<b>2. Parte Experimental</b>	19
<b>2.1 Experimentos de caracterización de la biomasa</b>	20
2.1.1 Valoración de la biomasa	21
2.1.2 Efecto de la cantidad de biomasa sobre la captación de protones	21
2.1.3 Efecto del pH sobre la captación de protones	22
2.1.4 Determinación de la carga superficial de la biomasa	22
2.1.5 Espectroscopía Infrarroja	22
<b>2.2 Experimentos de biosorción del cadmio</b>	23
2.2.1 Método de análisis	23
2.2.2 Influencia del pH	24
2.2.3 Espectroscopía infrarroja	24
2.2.4 Potencial Z y Conductividad	25
2.2.5 Microscopía electrónica de barrido	25
<b>3. Resultados y Discusión</b>	26
<b>3.1 Caracterización de la biomasa</b>	26
3.1.1 Valoración	26
3.1.2 Efecto de la cantidad de biomasa sobre la captación de protones	29
3.1.3 Efecto del pH sobre la captación de protones	32

---

<b>3.1.4 Determinación de la carga superficial de la biomasa</b>	<b>33</b>
<b>3.1.5 Espectroscopía Infrarroja</b>	<b>35</b>
<b>3.2 Experimentos de captación del cadmio</b>	<b>37</b>
<b>3.2.1 Método de análisis</b>	<b>37</b>
<b>3.2.2 Influencia del pH</b>	<b>37</b>
<b>3.3.2.1 Cinética de fijación del cadmio en función del pH</b>	<b>37</b>
<b>3.3.2.2 Rendimiento del proceso de biosorción del cadmio en función del pH</b>	<b>38</b>
<b>3.2.3 Espectroscopía Infrarroja</b>	<b>39</b>
<b>3.2.4 Potencial Z y Conductividad</b>	<b>42</b>
<b>3.2.5 Microscopía Electrónica de barrido</b>	<b>44</b>
<b>3.2.6 Discusión sobre el posible mecanismo de captación de cadmio</b>	<b>45</b>
<b>4. Conclusiones</b>	<b>46</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>49</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>62</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>65</b>

## RESUMEN.

El tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales de origen principalmente industrial, con contenidos bajos de metales pesados, se ha convertido en un problema que los métodos tradicionales son incapaces de solucionar.

En la actualidad la biosorción representa una interesante posibilidad aún en desarrollo, que requiere de la máxima comprensión de los procesos que involucra a fin de ser optimizada.

El desarrollo del presente trabajo representa una contribución a la elucidación del mecanismo operante mediante el estudio de la biosorción de cadmio por la biomasa *Cymodocea nodosa*.

Dado que de los estudios reportados hasta el momento, señalan en su mayoría al mecanismo de intercambio iónico como responsable de este tipo de procesos, el estudio fue realizado partiendo de esta base.

La estrategia llevada a cabo contempló la caracterización de la biomasa antes y después de la captación del ion metálico, así como el monitoreo de las variaciones ocurridas durante el proceso mediante métodos analíticos como la potenciometría, la espectroscopía de absorción atómica, la espectroscopía infrarroja y la microscopía electrónica de barrido.

Los resultados obtenidos de este diseño experimental permiten afirmar que para *Cymodocea nodosa* el intercambio iónico no constituye el mecanismo operante al 100%, no obstante; se propone que la captación del cadmio se da por una combinación entre los mecanismos de formación de complejos, de intercambio iónico y de adsorción, siendo este último el que tiene una participación preponderante.

# INTRODUCCIÓN

A la fecha se han realizado un gran número de estudios relacionados con la posibilidad de recuperar metales pesados de disoluciones diluidas. Lo anterior, fundamentado principalmente en el valor comercial de algunos de ellos, así como por el impacto ambiental causado por los mismos.

Los métodos tradicionales para removerlos incluyen precipitación química, oxidación o reducción química, intercambio iónico, filtración, tratamientos electroquímicos, separación por membrana y evaporación. Estos métodos sin embargo, tienen varios inconvenientes, como lo son su alto costo, remoción incompleta, baja selectividad, alto consumo de energía y generación de corrientes y lodos tóxicos, difíciles de eliminar, especialmente cuando los metales están en concentraciones menores de 100ppm<sup>(11)</sup>.

Recientemente, el uso de materiales biológicos (biomasa) ha abierto nuevas expectativas, ya que ciertos tipos de ellos pueden retener cantidades relativamente altas de iones metálicos<sup>(27)</sup>.

La biomasa puede tener naturalezas muy diversas; puede estar libre o inmovilizada sobre algún soporte, estar viva o muerta, puede ser unicelular o pluricelular, tratarse de plantas, de algún polímero, de extractos celulares o incluso de productos de excreción<sup>(25)</sup>.

La mayoría de los estudios reportados han sido realizados con microorganismos vivos, no obstante, debido a ciertas desventajas inherentes, su aplicación no siempre es factible en todas las circunstancias. Debido a esto, la atención se ha centrado en el uso de biomasa muerta como biosorbente, impulsando el crecimiento del novedoso campo de la **biosorción**<sup>(28)</sup>.

Los mecanismos de biosorción considerados hasta la fecha, son muy complejos e incluyen una combinación de fenómenos tales como: Intercambio iónico, complejación o quelación, adsorción física y precipitación, los cuales dependen además de las características del bioadsorbente, de las características fisico-químicas del metal de interés y de la propia disolución metálica<sup>(33)</sup>.

Mediante la realización de este trabajo de tesis se pretende contribuir a la elucidación del mecanismo operante en el fenómeno de la bioadsorción, ya que en la actualidad aún no son disponibles teorías unificadas acerca del consumo de los metales y la comprensión de los mecanismos operantes. El conocimiento de éstos resulta de suma importancia para el desarrollo de los procesos en la concentración, remoción y recuperación de las disoluciones acuosas. Un conocimiento de las reacciones físicas y químicas durante la captación del metal, podría mejorar la especificación y el control de los parámetros del proceso, lo que permitiría incrementar la especificidad y velocidad en su acumulación.

El presente estudio se realizó empleando a la fanerógama marina (**Cymodocea nodosa**) como biosorbente y al **cadmio** como metal de prueba, basando la elección de la primera en su fácil y económica obtención, y la del metal, en el gran interés que representa su recuperación a nivel económico, además de ser uno de los metales pesados cuya toxicidad e impacto ambiental resultan más severos.

La presentación de los resultados ha sido estructurada en dos secciones, las cuales contemplan, de manera general, la caracterización de la biomasa y las pruebas para la bioadsorción del cadmio, habiéndose evaluado las condiciones estratégicamente elegidas para cada caso.

# *I. GENERALIDADES*

## *1.1 Contaminación del agua por metales pesados.*

La disponibilidad del agua tiene una importancia decisiva para el hombre, tanto para su forma de vida, como para determinar el enclave de las industrias; pues el agua no sólo sirve para la alimentación, sino que se consume a diario en diversos usos, tanto para la vivienda como en los servicios. La pequeña y la gran industria sobre todo, utilizan grandes cantidades de agua para los fines más diversos: producción de energía, riego, como medio auxiliar para la refrigeración, el lavado, como disolvente, así como materia prima. El garantizar la cantidad y calidad de la reserva de agua disponible, es por tanto, una tarea de gran importancia para la protección del medio ambiente. Esta calidad está amenazada cada vez más por la contaminación que sufre tanto el agua superficial como el agua subterránea, debido a la presencia habitual de residuos domésticos e industriales.

Todos los metales pesados pueden llegar a las aguas subterráneas, a las superficies, al suelo o al mar, por numerosos vías. Son vertidos con frecuencia a las alcantarillas y de allí llegan a los ríos y posteriormente al mar, o bien penetran en el medio marino a través de emisarios o por vertidos directos. Su principal origen son los efluentes industriales, aunque las aguas residuales urbanas también los contienen, si bien, en mucha menor cuantía<sup>(18)</sup>.

A continuación se mencionan de forma breve, las distintas actividades y procesos químicos que producen residuos tóxicos contaminados con metales pesados.

- Sector del curtido
- Galvanoplastia
- Sector de la minería
- Sector del papel

- Sector de obtención de pesticidas.
- Sector químico
- Sector textil
- Fangos y lodos.

## *1.2 Remediación de las aguas residuales contaminadas por metales pesados.*

La remediación de las aguas residuales que contienen metales pesados, tiene por objeto separarlos del agua, con la finalidad de evitar vertidos contaminantes en el medio ambiente. Durante el siglo pasado, varias técnicas fueron desarrolladas y aplicadas con mucho éxito en su separación y purificación. Los principales métodos utilizados en la actualidad son: la precipitación química, el intercambio de iones, la electrólisis y la ósmosis inversa. Estos métodos sin embargo, presentan como desventaja principal su reducida eficacia para tratar disoluciones metálicas muy diluidas<sup>(34)</sup>, las cuales tienen su origen en la fase final de los métodos antes mencionados, o bien (y desgraciadamente en la gran mayoría de los casos), son el resultado de la dilución irresponsable de los desechos, que los propios industriales llevan a cabo a fin de adaptarse a los límites establecidos.

Debido a la gran falta de infraestructura de tratamiento de aguas contaminadas en México y sus requerimientos para cumplir con la normatividad de los efluentes industriales, es necesario que las industrias mexicanas encuentren métodos más eficaces, que permitan el tratamiento de los volúmenes generados y a un costo accesible.

### 1.3 La biosorción como alternativa.

La biodepuración es un novedoso método que se ocupa de la utilización de sistemas biológicos para producir rupturas o cambios moleculares de tóxicos, contaminantes y sustancias de importancia ambiental en suelos, agua y aire, generando compuestos de menor o ningún impacto ambiental. Estas degradaciones ocurren usualmente en la naturaleza, sin embargo la velocidad de tales cambios es baja. Mediante una adecuada manipulación, estos sistemas biológicos pueden ser optimizados para aumentar la velocidad de cambio o degradación y así usarlos en sitios con una elevada concentración de contaminantes.

La biosorción de cobre fue estudiada cuantitativamente por primera vez, por Hecke y colaboradores en 1902. En este estudio fue reportado que las esporas *Trilletiatrici* y *Ustilagocrameri* absorbían cobre en una cantidad equivalente al 1% de su peso. Estudios similares fueron realizados por Pichles y Wobler en 1922. En estos estudios se evidenció el consumo de numerosos metales tales como Au, Ce, Cu y Hg por el hongo de maíz (cuitlacoche). La observación más interesante fue que las esporas esterilizadas por autoclave, absorbían más cobre que las esporas vivas<sup>(37)</sup>.

La mayoría de los estudios reportados en la literatura han sido realizados con microorganismos vivos (bioacumulación), no obstante, las condiciones reales no permiten que su utilización sea factible en todos los casos, por ejemplo, los efluentes industriales contienen altas concentraciones de metales a diferentes condiciones de pH. Estas condiciones no siempre son compatibles con el crecimiento y mantenimiento de una población microbiana activa o bien al de una comunidad vegetativa. Debido a estos y otros factores, la atención se ha centrado en el uso de biomasa muerta (biosorción) como biosorbente<sup>(37)</sup>.

Definir a la biosorción en términos de su mecanismo, aún resulta poco conveniente, debido a que a pesar de que se le reconoce como un fenómeno de superficie, que depende entre otros factores de las propiedades de los sitios de

unión localizados en la estructura molecular de la pared celular, no se cuenta hasta la fecha con evidencia contundente que permita inclinarse hacia alguno de los mecanismos propuestos y entre los cuales se encuentran, la complejación, la microprecipitación, la adsorción y el atrapamiento iónico que puede ocurrir en los espacios de la red polisacárida que conforman la estructura de las paredes celulares y la membrana.

Por tal motivo, resulta más adecuado referirse a ella, como un término general que puede ser utilizado para describir la eliminación de metales y compuestos relacionados de una disolución, mediante material biológico muerto.

En la Tabla I se comparan los procesos de biosorción y bioacumulación<sup>(25)</sup>.

**Tabla I. Diferencia entre los procesos de biosorción y bioacumulación.**

BIOSORCIÓN (MATERIA MUERTA)	BIOACUMULACIÓN (MATERIA VIVA)
<p><b><u>Ventajas:</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ La toxicidad no es un factor limitante.</li> <li>✓ No es necesario el aporte de nutrientes evitando de esta forma los problemas producidos por el exceso de los mismos y de metabolitos.</li> <li>✓ El proceso no tiene limitaciones fisiológicas.</li> <li>✓ La sorción es muy rápida y eficaz.</li> <li>✓ Fácil desorción y recuperación del metal y posible reutilización de la biomasa.</li> <li>✓ Relativamente fácil modelación del proceso.</li> </ul> <p><b><u>Desventajas:</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>7 Saturación de la biomasa cuando los grupos activos están ocupados. La desorción del metal es necesaria para la reutilización de la biomasa.</li> <li>7 La sorción es sensible al pH y al estado químico elemental.</li> <li>7 Carencia de potencial biológico para convertir la valencia de la especie metálica de una forma soluble en otra menos soluble.</li> <li>7 La producción de las sustancias adsorbentes está limitada a la fase de precrecimiento.</li> </ul>	<p><b><u>Ventajas:</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Aunque cada célula individual puede saturarse, el sistema es renovable debido al crecimiento continuo del cultivo.</li> <li>✓ El metal está adsorbido en un estado químico menos sensible a la desorción espontánea.</li> <li>✓ Posibilidad de manipular la genética y favorecer la mutación de las células para obtener un cultivo con mayor capacidad absorbente.</li> <li>✓ Posibilidad de usar dos o más organismos en sinergia.</li> </ul> <p><b><u>Desventajas:</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>7 La toxicidad: la concentración del metal en la disolución a tratar, no debe ser superior a cierto límite.</li> <li>7 Necesidad de adaptar el flujo de alimentación a las condiciones fisiológicas permisibles.</li> <li>7 Necesidad de nutrientes.</li> <li>7 La presencia de metabolitos y exceso de nutrientes puede afectar al proceso (formación de complejos del catión metálico).</li> <li>7 La elución y recuperación del metal perjudica a los microorganismos.</li> <li>7 Difícil modelación del proceso.</li> </ul>

Además de la capacidad de tratar con disoluciones diluidas, con respecto a las demás operaciones de separación en la depuración de las aguas contaminadas por metales pesados, la biosorción presenta como ventajas:

- Mejor calidad del effluente
- Bajo costo de capital
- Proceso sencillo
- Amplio rango de pH de operación
- Amplio rango de metales recuperados.

El material biológico utilizado (biomasa) puede tener naturalezas muy diversas.

La Tabla (II) resume algunos de los biosorbentes más estudiados.

**Tabla II. Biosorbentes utilizados en la biodepuración.**

TIPO	BIOSORBENTE	METALES
Biomásas vivas y libres empleadas en la bioacumulación.	<b>Algas</b>	
	<i>Asterionella formosa</i>	Cd <sup>(15)</sup>
	<i>Chlorella homosphaera</i>	Cd, Zn <sup>(15)</sup>
	<i>Chlorella salina</i>	Cd, Cu, Mn, Zn <sup>(15)</sup>
	<i>Chlorella vulgaris</i>	Au, Cd <sup>(15)</sup> , Cu <sup>(3)</sup> , Zn, Pb <sup>(15)</sup>
	<i>Chlorella/Scenedesmus</i> (mezcla)	Cd, Cu, Cr, mN, Ni, Zn <sup>(15)</sup>
	<i>Cricosphaera elongata</i>	Cd, Cu <sup>(15)</sup>
	<i>Fragilaria crotonensis</i>	Cd <sup>(15)</sup>
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	Zn <sup>(15)</sup>
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Cd, Tc, Zr <sup>(15)</sup>
	<i>Thalassiosira rotula</i>	Cd <sup>(8,9)</sup>
		Cd, Ni <sup>(15)</sup>
	<b>Hongos</b>	
	<i>Aspergillus niger</i>	Cd, Th, U <sup>(3)</sup>
	<i>Mucor racemosus</i>	Cd <sup>(3)</sup>
	<i>Penicillium sp.</i>	Cd <sup>(3)</sup>
	<i>Penicillium spinulosum</i>	Cd <sup>(3)</sup> Cd, Cu, Zn <sup>(3)</sup>
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	Pt, Cd, Cu, Hg, Pb, Th, U <sup>(16)</sup>
	<i>Trichoderma reesei</i>	Cd <sup>(3)</sup>
	<b>Levaduras</b>	
<i>Candida utilis</i>	Cd, Cu <sup>(3)</sup>	
<i>Caccharomyces cerevisiae</i>	Cd, Hg, Pb, Th, U, Zn <sup>(3)</sup>	

Biomásas muertas y libres empleadas en la biosorción.	<p><b>Algas</b> <i>Ascophyllum nodosum</i> <i>Sargassum fluitans</i></p> <p><b>Bacterias</b> <i>Azotobacter vinelandii</i> <i>Pseudomonas mendocina</i> <i>Pseudomonas sp.</i></p> <p><b>Hongos</b> <i>Aspergillus niger</i> <i>Streptomyces noursei</i></p> <p><b>Varios</b> Cortezas de pino Hojas de té</p>	<p>Cu, Cd, Zn<sup>(6)</sup>, Co<sup>(23)</sup> Cd, Cu, Zn<sup>(6)</sup></p> <p>U, Cu, Zn, Cd<sup>(7)</sup> Cd, Cu, Pb<sup>(5)</sup> Ni<sup>(2,24,22)</sup>, Zn, Cd, Ag<sup>(2,22)</sup>, Cu<sup>(24,22)</sup></p> <p>Co<sup>(23)</sup>, Cd, Pb<sup>(20)</sup>, Th<sup>(17)</sup>, Zn<sup>(29)</sup>, Ni<sup>(24,20,29)</sup> Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn<sup>(10)</sup></p> <p>Cd, Cu, Ni<sup>(29)</sup> Pb, Cd, Zn<sup>(11)</sup></p>
Biomásas inmovilizadas empleadas en la biosorción.	<p><b>Algas</b> <i>Chlorella Homosphaera</i> <i>Sargassum fluitans</i></p> <p><i>Sargassum sp.</i></p> <p><b>Bacterias</b> <i>Enterobacter aerogenes</i> <i>Pseudomonas sp.</i></p>	<p>Cd<sup>(10)</sup> Ag, Al, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, Zn<sup>(32)</sup></p> <p>Cd<sup>(13)</sup></p> <p>Cd<sup>(21)</sup> Cu, Zn, Cd, Ni, Ag<sup>(22)</sup></p>

Recientemente el uso de plantas (**fitodepuración**), se ha impuesto como una tecnología interesante que puede ser utilizada para "biodepurar" sitios con un alto nivel de contaminación por metales pesados. El método ha adquirido importancia ya que se ha considerado como una de las opciones más adecuadas para las ciudades medianas y pequeñas que disponen de tierras marginales, además de representar una alternativa ecológica y económicamente viable no sólo para el tratamiento de los efluentes municipales sino también para efluentes industriales<sup>(12)</sup>.

Algunos estudios realizados por Kuyuca y Volesky hicieron notar que la biosorción de U, Zn, Cu y Co por biomasa muerta de algas, podría deberse a interacciones electrostáticas entre el ion en disolución y la pared celular, llegando a una conclusión semejante en el caso de la biosorción del cadmio por algas marinas<sup>(33)</sup>.

## 1.4 *Cymodocea nodosa*



La *Cymodocea nodosa* es una fanerógama marina perteneciente a las monocotiledóneas, muy común en el mediterráneo y algunas áreas del Atlántico cercanas a este mar.

Su pared celular es químicamente compleja, posee una gran cantidad de grupos funcionales en su superficie, entre los que se incluyen carbonilos, aminos, imidazol, sulfhidrilos, sulfatos, fosfatos e hidroxilos y difiere de la pared celular de las fanerógamas terrestres, debido a que posee mayor cantidad de lignina y de ceras, característica que algunos autores han asociado a su capacidad para facilitar los procesos de adsorción<sup>(34)</sup>.

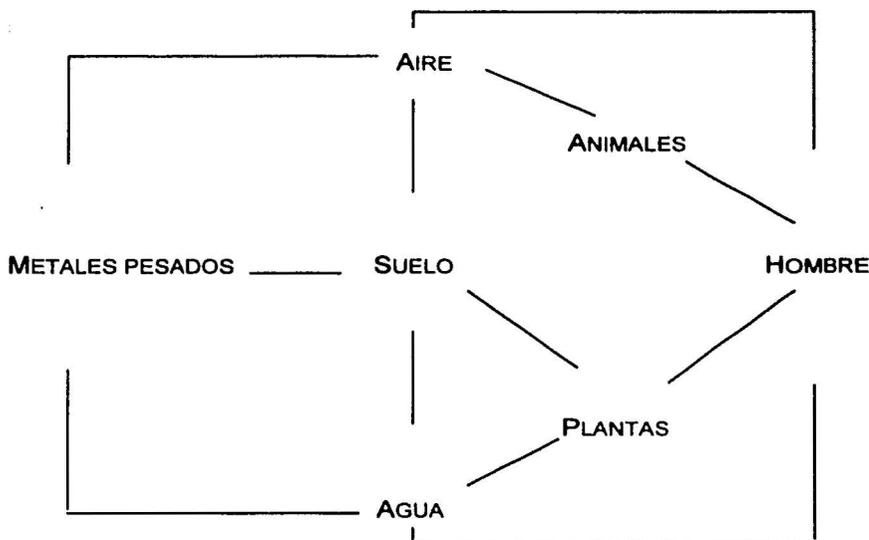
### ***1.5 Metales pesados. Efectos en la salud humana.***

La contaminación es provocada por diversas sustancias como plaguicidas, detergentes, partículas, hidrocarburos, etc. No obstante, a partir del incidente ocurrido en la Bahía de Minamata, Japón, donde ocurrió una grave intoxicación debida al consumo humano de peces contaminados con mercurio, la atención se ha centrado en los metales pesados<sup>(4)</sup>.

Metales pesados son aquellos cuya densidad es mayor de 5 gramos por centímetro cúbico, a los que tienen una densidad menor se les denomina metales ligeros. El término "metal traza" pretende indicar la abundancia natural del mismo. Comúnmente, los elementos que se encuentran en la corteza terrestre en proporciones de 0.1 por ciento o menos (1000ppm) en peso, se sitúan en esta categoría<sup>(36)</sup>.

La mayoría de los metales pesados se encuentran dentro de la clasificación de elementos no esenciales y su nivel de toxicidad va a depender de la cantidad y de su capacidad para remplazar a los elementos esenciales en todo proceso metabólico de los seres vivos (antagonismo biológico). Su gran toxicidad se debe a que gran parte de ellos logran acumularse en los organismos permaneciendo allí durante largos períodos de tiempo y funcionando como venenos acumulativos<sup>(30)</sup>.

Uno de los resultados más graves de la presencia de los metales tóxicos en el ambiente, es su repercusión directa en las cadenas tróficas. Los niveles superiores en la cadena, pueden hacer alcanzar valores muchas veces superiores a los que se encuentren en el aire o el agua y ello puede hacer que muchas plantas o animales lleguen a constituir un peligro para la salud al usarse como alimento.



**FIGURA 1. Vías de intoxicación del hombre por metales pesados.**

Los seres humanos presentan una tendencia a acumular metales, como lo demuestra la prolongada vida media de algunos de ellos en el cuerpo; 200 días para el cadmio. Esta tendencia puede observarse mejor en la tabla (III).

**Tabla (III). Ingestión de metales por el hombre.**

Metal	Ingestión media diaria (mg)		Dosis oral tóxica (mg)	Contenido corporal total (mg)	Vida media en todo el cuerpo (días)
	Comida y agua	aire			
Cd	0.160	0.0074	3	50.0	200
Cu	1.325	0.0114	250-500	72.0	80
Pb	0.300	0.046		120	1460
Hg	0.025				70
Zn	14.500	0.0168		2,300	933

Datos tomados de: *Heavy metals in the environment. Oregon State University Water Resources Institute. Enero 1973, pag. 16*

Las enfermedades transmitidas mediante el consumo de agua contaminada han diezmando a poblaciones enteras de algunas ciudades. Pese a que estas enfermedades han sido controladas en las naciones industrializadas, siguen preocupando a los países pobres, especialmente donde la población supera los recursos disponibles para proporcionar agua potable sana.

En el mismo Japón, en la zona de Fuchu y a finales de la Segunda Guerra Mundial apareció una epidemia, principalmente en las mujeres de más de cuarenta años que habían tenido muchos hijos y que llevaban viviendo en la zona más de treinta años. Esta patología se traducía, además de las lesiones renales, en pseudofracturas de los huesos y osteomalacia. Este síndrome llamado "Itai Itai", por los dolores intensos que provocaba en los huesos, causó la muerte de 190 personas entre los años de 1945 y 1982. Los pacientes habían estado expuestos al **cadmio** por el consumo de agua y arroz contaminados por los efluentes de una mina de zinc situada en la región<sup>(4)</sup>.

## 1.6 El Cadmio.

### □ El cadmio.

El cadmio es un elemento que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre. El cadmio puro es un metal blando, de un brillo muy parecido al de la plata, pero en esta forma no es muy común encontrarlo en el ambiente. Este metal se encuentra más a menudo combinado con otros elementos (tales como oxígeno, cloro o azufre) formando compuestos. Todos estos compuestos son sólidos estables que no se evaporan (sólo el óxido de cadmio también se encuentra en el aire en forma de pequeñas partículas)<sup>(1)</sup>.

### □ Importancia industrial y comercial.

El cadmio se deposita electrolíticamente sobre metales, principalmente hierro o el acero, sobre los que forma un revestimiento químicamente resistente.

Se alea con cobre, para los cables de tendido eléctrico.

El cadmio rebaja los puntos de fusión de los metales con los que se alea; se usa con Pb, Sn y Bi en la fabricación de fusibles para sistemas automáticos, alarmas contra incendios y fusibles eléctricos.

Una aleación de cadmio con Pb y Zn se usa como soldadura para el hierro.

Se usa también para las barras de control en plantas eléctricas nucleares por su capacidad de absorción de neutrones lentos y como blindaje contra neutrones en aparatos de medida.

Las sales de cadmio se usan en fotografía y en la fabricación de fuegos artificiales, pinturas fluorescentes, vidrios y porcelana.

El sulfuro de cadmio es empleado en un tipo de celda fotovoltaica, y las pilas recargables de níquel-cadmio son cada vez más usadas.

El sulfato de cadmio se usa en medicina como astringente. El sulfuro y seleniuro se utilizan como pigmento<sup>(26)</sup>.

□ Toxicidad.

El cadmio es un metal pesado que produce efectos tóxicos en los organismos vivos, aún en concentraciones muy pequeñas.

El cadmio entra al torrente sanguíneo por absorción en el estómago o en los intestinos luego de la ingestión de comida o agua, o por absorción en los pulmones después de la inhalación. Muy poco cadmio entra al cuerpo a través de la piel. Usualmente sólo es absorbido por la sangre alrededor del 1 al 5% del cadmio que es ingerido por la boca, mientras que se absorbe alrededor del 30 al 50% del que es inhalado.

**Signos y síntomas:**

**Agudos.** Período latente de 12 a 16 horas: Dolor de cabeza, vértigo, irritabilidad, alteraciones gastrointestinales, dolor de pecho intenso y constricción, tos con hemoptisis, deficiencia respiratoria, fiebre, transpiración profusa, postración, pneumonitis y edema pulmonar.

**Crónicos.** Rinofaringitis: Dolor, epistaxis, ulceraciones y atrofas muconasales, anospáticas, anemia, orlas de cadmio amarillas sobre los dientes, fibrosis y enfisema pulmonar.

**Ingestión.** Los síntomas generalmente aparecen al cabo de 15-30 minutos: Salivación, náuseas, vómitos, dolor abdominal, diarrea, vértigo e inconciencia<sup>(31)</sup>.

□ **Impacto ambiental.**

De una zona a otra del planeta, se multiplican los trabajos que descubren tasas elevadas de cadmio, tanto en seres vivos, como en aguas y suelos de áreas sometidas a una fuerte contaminación.

La exposición al cadmio en los humanos se produce generalmente a través de dos fuentes principales: la primera es la vía oral (por agua e ingestión de alimentos contaminados). La segunda vía es por inhalación. La población fumadora es la más expuesta al cadmio, porque los cigarrillos lo contienen.

La minería de metales no ferrosos, representa una fuente mayoritaria de liberación de cadmio al medio acuático. La contaminación por esta fuente puede provenir del agua de drenado de minas, de aguas residuales provenientes del procesamiento de los minerales, derrames de las piscinas de los jales, agua de lluvia que corre en el agua general de la mina y de las partículas más ligeras que pasan sobre los cedazos en las operaciones de purificado.

Los ríos contaminados de cadmio pueden contaminar la tierra de los alrededores, ya sea por el empleo del agua para riego agrícola, por dragado o a través de las inundaciones<sup>(1)</sup>.

□ Métodos de determinación del cadmio<sup>(19)</sup>.

Entre los métodos más comunes reportados en la literatura para la determinación de cadmio se encuentran:

*Método colorimétrico:* Este método se basa en la reacción del cadmio bajo ciertas condiciones con la ditizona, dando una coloración roja extraíble por cloroformo y susceptible de una determinación colorimétrica.

*Electrodo de ion selectivo:* Los electrodos selectivos de iones, responden selectivamente a una especie presente en la disolución. Estos electrodos tienen una delgada membrana que separa la muestra problema y el interior del electrodo. La parte interna del electrodo contiene una disolución del ion de interés con actividad constante. La parte externa está en contacto con una muestra de composición variable. La diferencia de potencial a través de la membrana, depende de la diferencia en la actividad de la especie del analito entre la disolución interna y la muestra problema. En el caso del electrodo selectivo de estado sólido, se emplea un cristal de una sal inorgánica, como membrana selectiva a los iones.

*Determinación yodométrica:* El método consiste en la formación del sulfuro metálico, que posteriormente se disuelve en HCl 3M con  $I_3^-$  patrón en exceso, que se titula por retroceso con tiosulfato.

*Método polarográfico.* El cadmio puede determinarse después de una preelectrólisis, por medio de una polarografía de redisolución anódica impulsional o bien, empleando la polarografía diferencial de pulsos, en la que el máximo de corriente es directamente proporcional a la concentración del analito. El potencial de pico del cadmio es de -0.63V/ESC.

*Determinación por espectroscopía de absorción atómica:* En ella se emplea como fuente de luz una lámpara de cátodo hueco específica para cadmio. La absorbancia registrada se encuentra directamente relacionada con la concentración del analito.

### *1.7 Manejo de las aguas residuales mexicanas. Niveles permitidos de cadmio.*

El tratamiento de aguas municipales en México aún no es capaz de satisfacer la demanda de operación.

De acuerdo con la información de enero de 1998 de la Comisión Nacional del Agua (CNA), el volumen de aguas municipales contaminadas, tiene un flujo de 240m<sup>3</sup>/s, del cuál 174m<sup>3</sup>/s son tratadas, en otras palabras, el 72% de lo producido.

Actualmente, 793 plantas están en operación, las cuales tienen capacidades que van desde 1L/s, hasta 6m<sup>3</sup>/s.

Considerando el origen de las aguas industriales, el panorama en México no es muy optimista. De acuerdo con la información de la CNA correspondiente a 1996, 12,397 de las más importantes industrias mexicanas, de un universo de 35,000 (las cuales descargan a ríos, lagos, mares, etc.), generan 77m<sup>3</sup>/s de aguas residuales, las cuales contienen 4920 toneladas/día de cargas orgánicas y 3443 toneladas/día de sólidos suspendidos.

En América Latina, sólo Argentina y México han establecido límites legales para concentraciones de cadmio en agua<sup>(35)</sup>.

Los valores límite para las emisiones de metales pesados, se van reduciendo de forma constante.

La Tabla (IV), resume los límites establecidos para el cadmio en aguas residuales, de acuerdo con la norma oficial mexicana en materia de protección ambiental<sup>(18)</sup>.

**Tabla (IV). Concentraciones máximas admisibles de cadmio en los vertidos de la República Mexicana.**

Procedencia	Límite máximo permisible mg/L	
	Promedio diario	Instantáneo
Industria de acabados metálicos.	0.1	0.2
Industria de laminación, extrusión y estiraje de cobre y sus aleaciones	0.1	0.2
Descarga de agua residual proveniente de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal	0.5	1.0
Agua residual de origen urbano o municipal para su disposición mediante riego agrícola	0.01	

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### **Biomasa Utilizada.**

La **biomasa** utilizada para la realización del presente trabajo, fueron hojas secas de la fanerógama marina **Cymodocea nodosa**, cuya recolección fue llevada a cabo en el mar Menor, en la costa mediterránea española.

Si bien en la mayoría de los casos se trabajó con pequeñas porciones de la misma (habiéndose considerado éste como su estado natural), hubo otros en los cuales su molienda resultó necesaria.

### **Disoluciones.**

La experimentación se llevó a cabo utilizando disoluciones de NaOH 0.1M, HCl 0.1M, KCl y Cd<sup>2+</sup> de distintas concentraciones, habiendo elaborado estas últimas a partir de una disolución base de 10,000ppm de cadmio.

Su preparación se realizó mediante pesada y aforo o en su caso dilución, a partir de los siguientes productos químicos:

NaOH R.A. 98.6% de Mallinckrodt.

HCl R.A. 38.3% de Baker.

Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O R.A. 99.89% de Mallinckrodt.

KCl G.R. 99.5% de Merck.

### **Equipo.**

pH-metro Modelo 620 de Metrohm

Z-metro Marca Zeta-Meter 3.0+

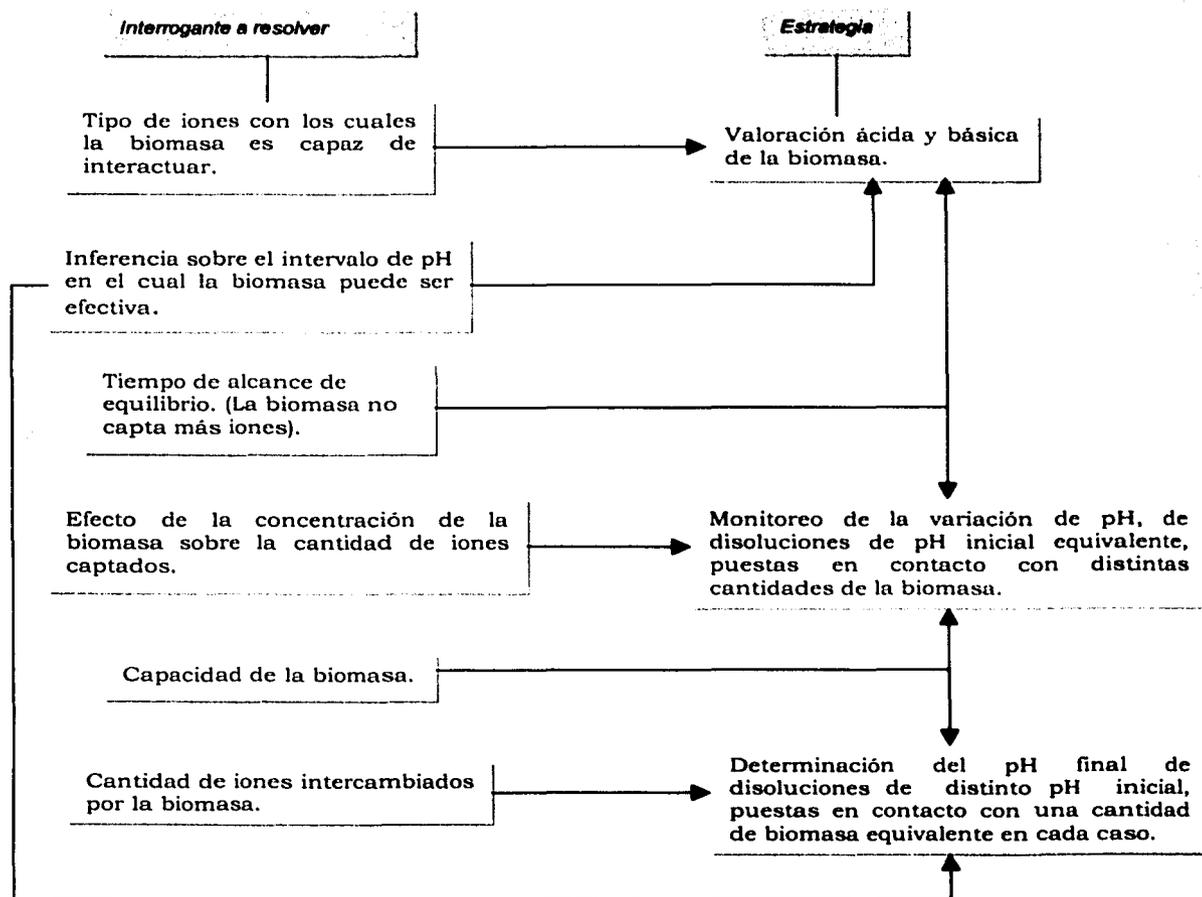
Potenciómetro Modelo 05669-20 de Cole-Parmer

Electrodo de ion selectivo para Cd marca Phoenix

El registro de los datos se llevó a cabo tanto de forma manual, como mediante el uso de una tarjeta de adquisición de datos con conexión directa a computadora.

2.1 Experimentos de caracterización de la biomasa.

Cada ensayo para este efecto, se llevó a cabo siguiendo el diagrama estratégico



Carga superficial de la biomasa.



Determinación del potencial electrocinético de la biomasa puesta en contacto con agua destilada a distintos valores de pH.

### **2.1.1 Valoración de la biomasa.**

Ambas valoraciones, ácida y básica, se llevaron a cabo empleando 0.5 g de biomasa, que previamente fue acondicionada al ponerse en agitación durante dos minutos con 50mL de agua destilada.

Las adiciones de NaOH o HCl según el caso, ambas de concentración 0.1M, fueron efectuadas cada 10 minutos, registrándose los distintos valores de pH mediante monitoreo potenciométrico.

De igual forma, se llevó a cabo la valoración del sobrenadante obtenido de poner en agitación 1g de biomasa en 100mL de agua destilada durante dos minutos, lo cual se realizó con la finalidad de efectuar un comparativo que permitiera evidenciar las tendencias observadas.

### **2.1.2 Efecto de la cantidad de biomasa sobre la captación de protones.**

Para el estudio de la influencia de esta variable, se monitoreó la evolución del pH de 50mL (o en su defecto 100mL) de HCl 0.1M antes e inmediatamente después de ponerse en agitación con 0.1, 0.5, 1, 2, 3 y 5g de la biomasa en estado natural.

Los tiempos de registro se eligieron indistintamente, considerando como tiempo de alcance de equilibrio, aquél en el que las variaciones dejaron de ser significativas.

### **2.1.3 Efecto del pH sobre la captación de protones.**

Para el estudio de esta variable, se llevó a cabo el registro final del pH de 5 disoluciones con volumen de 100mL, cuyo pH inicial fue fijado mediante la adición de HCl o NaOH, en los valores de 1.5, 3, 5, 7 y 9, tras haberse puesto en agitación durante 90 minutos con 1g de la biomasa en estado natural.

### **2.1.4 Determinación de la carga superficial de la biomasa.**

Para este efecto, una pequeña cantidad de biomasa, fue molida y acondicionada mediante su agitación durante 90 minutos con distintas disoluciones de pH específico, que abarcaron el intervalo comprendido entre 4 y 11.

La determinación del potencial electrocinético de cada suspensión se realizó aplicando un voltaje de 150V.

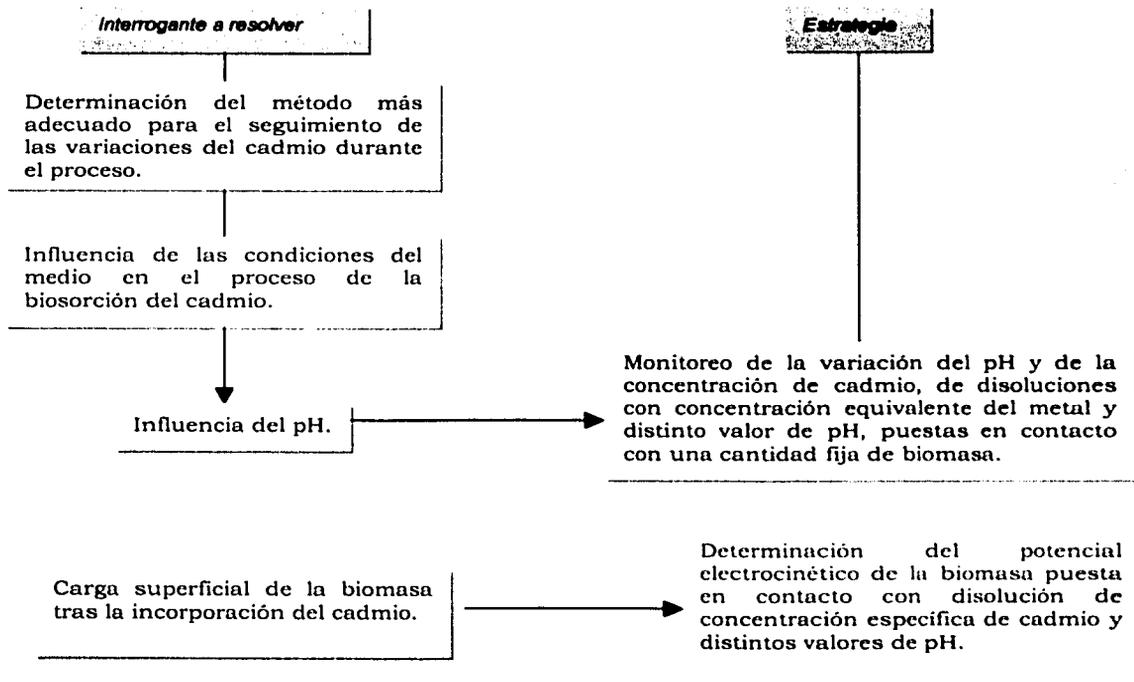
### **2.1.5 Espectroscopía infrarroja.**

Con el objeto de indagar sobre los grupos funcionales responsables en la captación de iones metálicos por la biomasa, varias muestras de ella, fueron analizadas por espectroscopía infrarroja, contemplando las siguientes condiciones.

- a) Biomasa natural.
- b) Biomasa puesta en contacto con disolución ácida.
- c) Biomasa puesta en contacto con disolución básica.

## **2.2 Experimentos de biosorción del cadmio.**

La realización de los experimentos de esta parte, se llevó a cabo siguiendo un esquema semejante al presentado en la sección anterior.



### 2.2.1 Método de análisis.

Para este efecto se contemplaron dos métodos: el electrodo de ion selectivo y la espectroscopía de absorción atómica.

La serie de pruebas diseñadas para evaluar las condiciones de operación del primer método contemplaron el trazo de curvas de calibración en las que se manejaron como variables la fuerza iónica y el pH (Anexo 1).

Una vez establecidas tales condiciones y habiendo contemplado que el electrodo de ion selectivo sería una útil herramienta en lo que a evaluación de tendencias y cinética del proceso se refiere, más no a la cuantificación del ion metálico, varias muestras fueron tomadas de manera simultánea al monitoreo potenciométrico para su posterior análisis por absorción atómica.

### **2.2.2 Influencia del pH.**

Para el estudio de la influencia de esta variable, se llevó a cabo el monitoreo de la variación del pH y del Cd, al poner en contacto 1g de *Cymodocea nodosa* con disoluciones de concentración de cadmio inicial igual a 100ppm, el pH fue fijado en los valores de 2, 3, 4, 5, 6 y 7 mediante adición de HCl o NaOH según el caso.

Dada la necesidad de trabajar en continuo y la comodidad que representó el uso del electrodo para la realización de los experimentos en estas condiciones, se eligió al electrodo de ion selectivo a cadmio como método para evaluar las variaciones de este ion. Debido a que su uso requiere de la fijación de la fuerza iónica, las disoluciones empleadas contemplaron la adición de KCl para mantener a ésta en un valor de 0.5.

### **2.2.3 Espectroscopía infrarroja.**

Con el objeto de inspeccionar las posibles variaciones ocurridas en la superficie de la biomasa debida a la captación del cadmio, varias muestras de ella fueron analizadas por espectroscopía infrarroja contemplando las siguientes condiciones.

- a) Biomasa puesta en contacto con disolución de cadmio 100ppm.
- b) Biomasa puesta en contacto con disolución de cadmio 10000ppm.

#### **2.2.4 Potencial Z.**

Con la finalidad de determinar las variaciones ocurridas en la carga superficial de la biomasa debida a la captación del cadmio, pequeñas cantidades de ésta fueron molidas y acondicionadas mediante su agitación durante 90 minutos en distintas disoluciones con concentración de cadmio igual a 100ppm y pH específico, el cual comprendió el intervalo de 4 a 8.7.

#### **2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido.**

Con la finalidad de corroborar la captación del ion metálico mediante la inspección de la morfología de la biomasa, una pequeña porción molida de ésta, acondicionada en cadmio de 1000ppm, se analizó por microscopía electrónica de barrido acoplada a fluorescencia.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de la biomasa.

##### 3.1.1 Valoración.

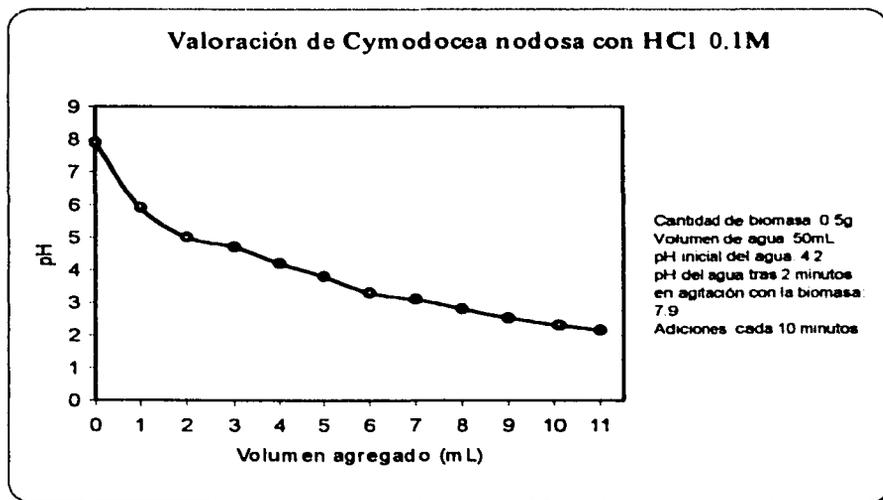
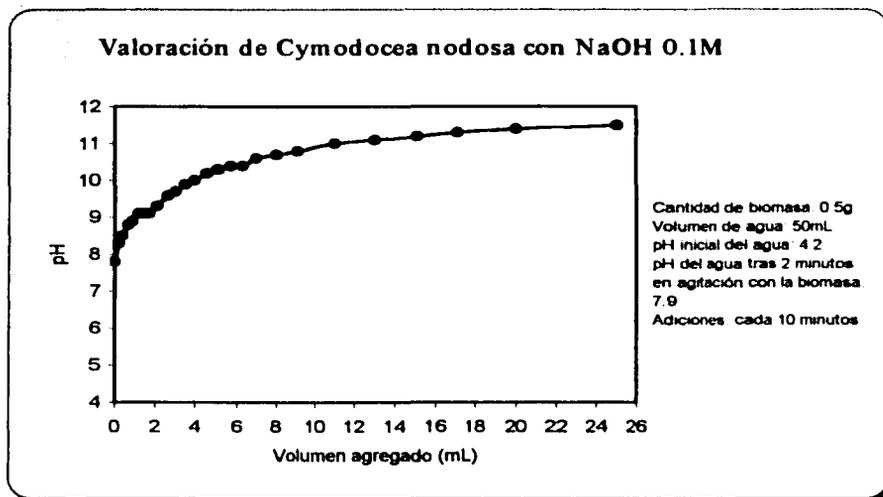
La realización de estos ensayos tuvo como objetivo, evaluar el tipo de iones, (positivos o negativos) con los cuáles la biomasa es capaz de interactuar, e inferir sobre algún posible valor de pH en el cual la captación de éstos, podría ser mayor.

Al introducir la biomasa en el agua, el pH de ésta cambia estabilizándose en un valor de 7.9 en aproximadamente 2 minutos, considerándose éste como el pH de inicio de la valoración.

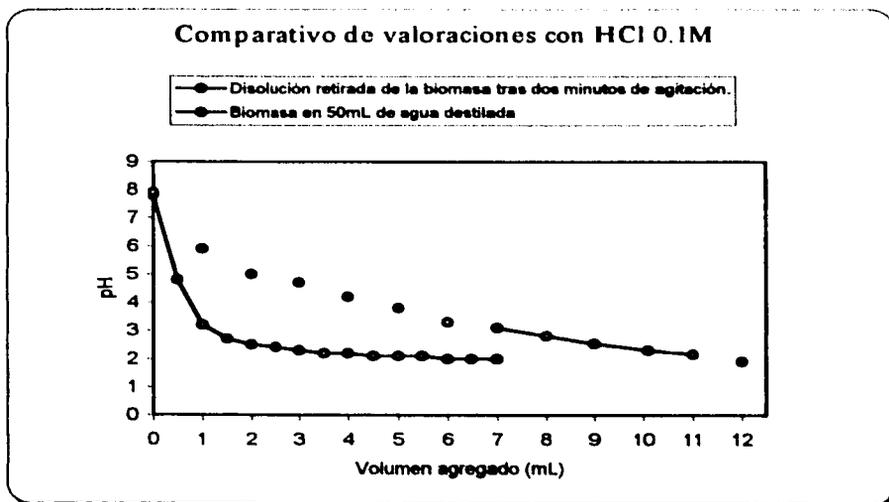
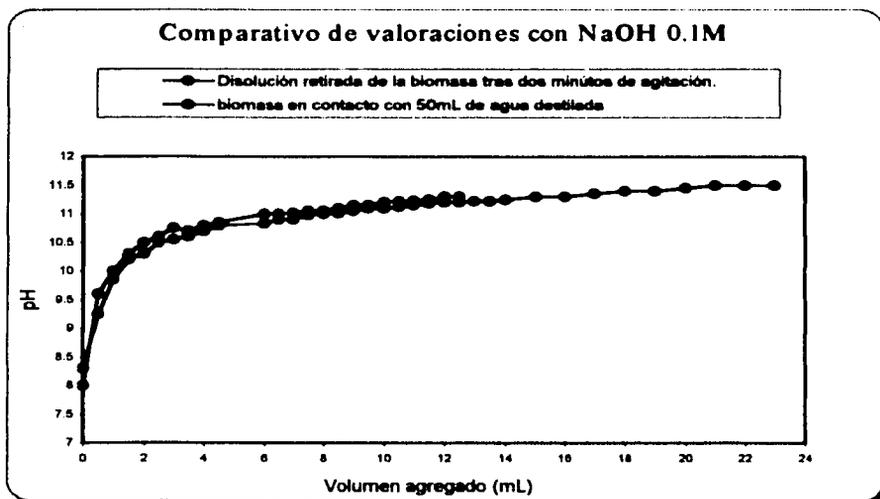
Tras la realización de los primeros ensayos, se puso en evidencia el requerimiento de cierto tiempo para que la biomasa pudiese establecer el equilibrio entre adición y adición, específicamente del ácido, razón por la que cada adición se realizó en espacios de 10 minutos, tiempo en el que las variaciones dejaron de ser significativas.

El resultado de ambas valoraciones, ácida y básica, se presenta en la Figura 3.1.

De acuerdo con estos resultados, es posible suponer que la mayor parte de los grupos funcionales que forman la pared celular de las hojas secas de *Cymodocea nodosa*, se encuentran en su forma básica, ya que se asocian a los protones, pero no a los iones hidroxilo. Este comportamiento resulta aún más evidente al comparar estas valoraciones, con las efectuadas al sobrenadante que le fue separado a la biomasa, tras sólo habersele puesto en agitación con agua destilada durante dos minutos. Tal comparativo se presenta en la Figura 3.2.



**Figura 3.1. Valoraciones básica y ácida de *Cymodocea nodosa*.**



**Figura 3.2. Comparativo de valoraciones.**

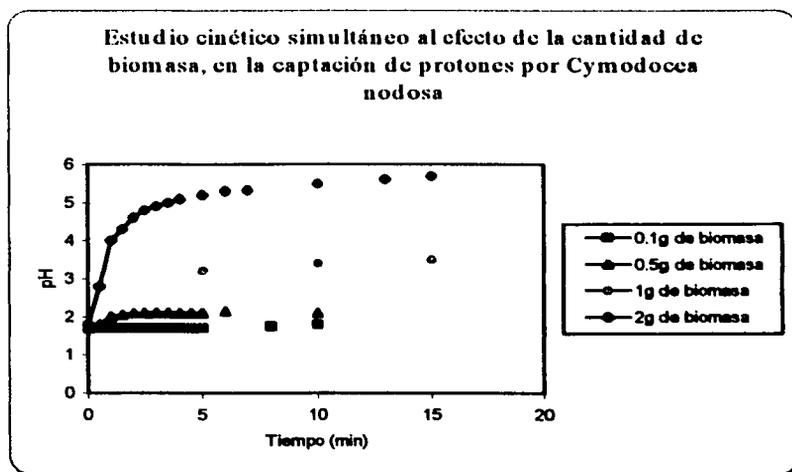
Como puede observarse la valoración básica de la biomasa y el sobrenadante son muy similares, prácticamente cada valor de pH que se adquiere, corresponde a la adición efectuada de la base, contrario a lo que sucede en el caso de la valoración ácida, en la existe un claro consumo de protones debido a la presencia de la biomasa. Es de esperarse entonces que el tipo de iones que ésta capte, sean positivos.

La curva de la valoración ácida presenta una ligera inflexión entre los valores de pH de 3 y 5.

**3.1.2 Efecto de la cantidad de biomasa sobre la captación de protones.**

Tal y como se menciona en el apartado anterior, la captación de los protones por la biomasa requiere de cierto tiempo. Con la finalidad de establecer la cinética, se efectuaron una serie de pruebas simultáneas al estudio del efecto de la cantidad de biomasa.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.3.



**Figura 3.3. Evolución del pH frente al tiempo con diferentes cantidades de biomasa.**

La velocidad en la captación de protones es independiente de la cantidad de biomasa, ya que para cada caso la máxima captación ocurre en los primeros 5 minutos siempre y cuando claro está, no ocurra primero su saturación como ocurrió en el caso de los 0.1g.

El proceso de captación de iones es entonces bastante rápido y dado que rebasados los primeros 15 minutos las variaciones dejaron de ser significativas, se consideró a éste como el tiempo de alcance de equilibrio.

La cantidad captada de protones para cada caso se calculó mediante el algoritmo:

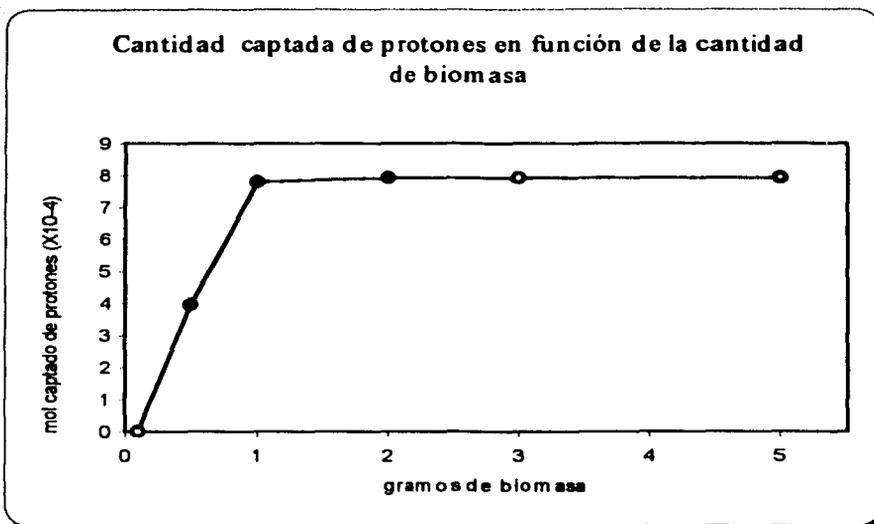
$$\text{Moles captados de H}^+ = [ 10^{-\text{pH}_{\text{inicial}}} \times \text{volumen (L)} ] - [ 10^{-\text{pH}_{\text{final}}} \times \text{volumen (L)} ]$$

Los datos obtenidos se resumen en la Tabla 3(a). Su representación gráfica corresponde a la Figura 3.4.

Cantidad de biomasa (g)	Volumen de HCl 0.1M	pH inicial	pH final	Moles captados de H <sup>+</sup> [x10 <sup>-4</sup> ]
0.1	0.05 L	1.8	1.8	0
0.5	0.05 L	1.8	2.1	3.9529
1.0	0.05 L	1.8	3.6	7.7989
*2.0	0.1 L	1.8	3.8	7.845
3.0	0.1 L	1.8	5.85	7.923
5.0	0.1 L	1.8	6.40	7.924

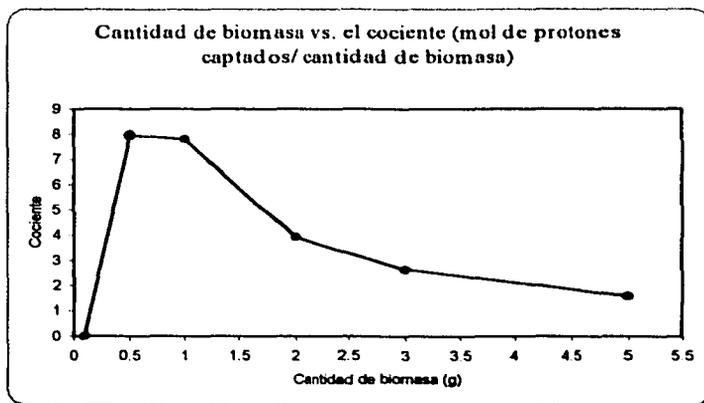
**Tabla 3(a). Moles de H<sup>+</sup> captados por distintas cantidades de *Cymodocea nodosa*.**

El aumento en la concentración de la biomasa, se refleja en un aumento de la cantidad de protones que ésta puede captar y desde luego del tiempo de alcance de equilibrio, no obstante, el manejo de cantidades muy pequeñas, implica su rápida saturación.



**Figura 3.4 Efecto de la cantidad de biomasa sobre la captación de protones por *Cymodocea nodosa*.**

Tal y como se muestra en la Figura 3.5, el mayor cociente de mol de protones captados por gramo de biomasa, se obtiene en el caso de 0.5 g, al cual le corresponde un valor aproximado de  $4 \times 10^{-4}$  mol (0.4 miliequivalentes) de protones.



**Figura 3.5 Representación de la cantidad de biomasa que consume el mayor número de protones.**

El valor de la capacidad de la biomasa *Cymodocea nodosa*, calculada en términos de equivalentes, corresponde entonces a 0.8 miliequivalentes/gramo, el cual es realmente bajo, si se le compara con las resinas de intercambio iónico, que llegan a tener capacidades de 24 meq/g.

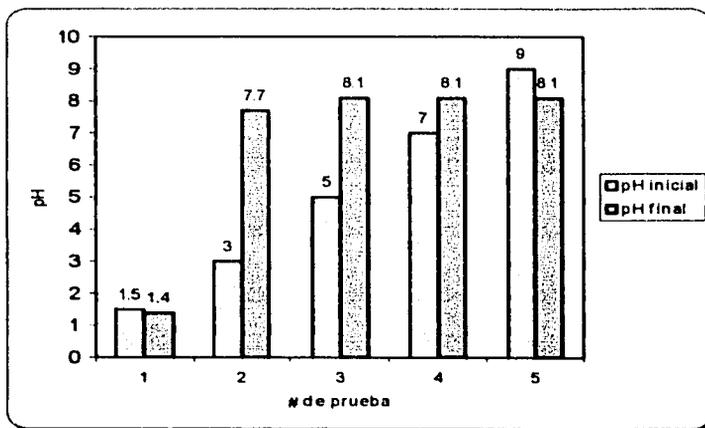
**3.1.3 Efecto del pH sobre la captación de protones.**

Los resultados obtenidos en esta sección, junto con el cálculo de los protones captados en cada caso, se presentan en la tabla 3(b). La gráfica correspondiente se muestra en la Figura 3.6.

Número de prueba	Cantidad de biomasa	Volumen de disolución	pH inicial	pH final	Moles captados de H <sup>+</sup> (x10 <sup>-3</sup> )
1	1g	100 mL	1.5	1.4	-
2	1g	100 mL	3	7.7	10
3	1g	100 mL	5	8.1	0.1
4	1g	100 mL	7	8.1	0.00092
5	1g	100 mL	9	8.1	-

El tiempo de agitación en todos los casos fue de 90 minutos

**Tabla 3(b) Valor de pH final de disoluciones con distinto pH inicial, puestas en contacto con *Cymodocea nodosa*.**



**Figura 3.6. Efecto del pH en la captación de protones por *Cymodocea nodosa*.**

El hecho de que la biomasa adquiera en prácticamente todos los casos un valor de pH final igual a 8.1, habiendo partido incluso de una disolución de pH=9, implica que ciertamente, la pared celular de la *Cymodocea nodosa* no está compuesta totalmente de grupos en su forma básica, sino también de aquellos que poseen protones disponibles y que le confieren a ésta, características de buffer, amortiguando el pH en el valor de 8.1.

Por debajo del valor de pH=1.5, la biomasa sufre algún tipo de reacción, lo que se refleja no tan sólo en el valor final de pH, sino también en las características propias de la biomasa, que cambian desde el primer instante en que ésta se pone en contacto con la respectiva disolución.

La máxima cantidad fijada de protones se obtiene a pH = 3.

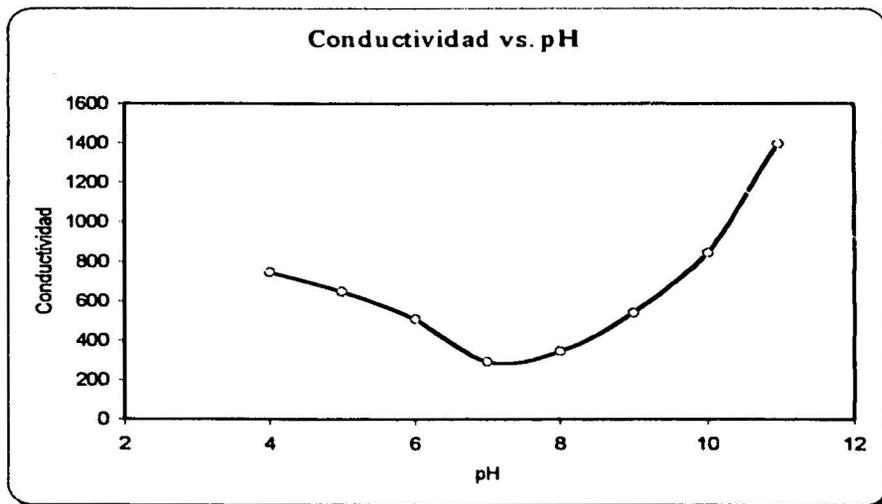
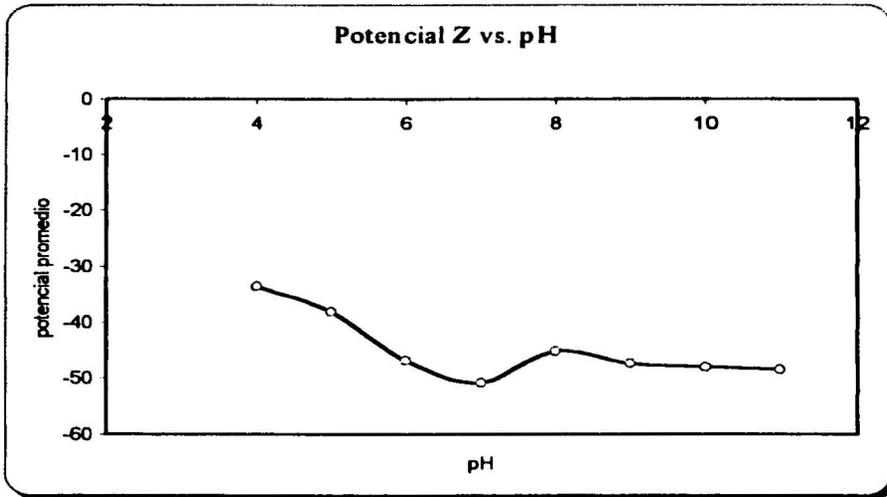
### **3.1.4 Determinación de la carga superficial de la biomasa.**

La experimentación que se presenta en este apartado, tuvo por objeto determinar la carga superficial que adquiere la biomasa al encontrarse en ambientes de distinto pH.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3(c) y se reflejan en la Figura 3.7.

pH	Potencial promedio	Conductividad
4	-33.6	745
5	-38.1	646
6	-46.8	506
7	-52.9	291
8	-45.2	343
9	-47.4	547
10	-48	837
11	-48.5	1490

**Tabla 3(c). Valores de potencial Z y conductividad que adquiere la *Cymodocea nodosa*, al acondicionarse en disoluciones de distinto pH.**



**Figura 3.7. Evolución del potencial y la conductividad de *Cymodocea nodosa*, en ambientes con distinto valor de pH.**

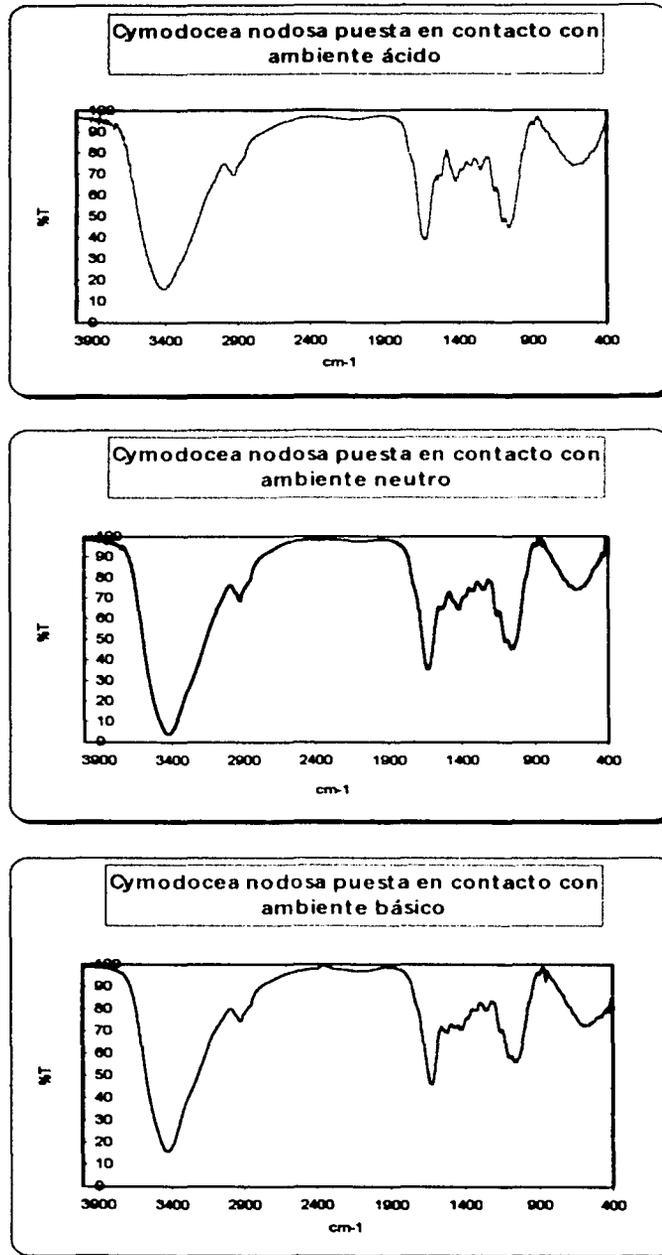
Los resultados obtenidos en el estudio de la conductividad (Figura 3.7), siguen la tendencia esperada:

- En valores de pH muy bajos (ácidos), la conductividad es alta debido a la gran cantidad existente de protones,
- Decrece al acercarse a la neutralidad y
- Se incrementa nuevamente en la medida que lo hace el pH, debido al aumento de iones  $\text{OH}^-$ .

El valor negativo de potencial Z que se obtiene en todo el intervalo de pH, es indicativo de que la biomasa tiene una superficie cargada negativamente a cualquier valor de pH, lo que da base a la suposición de que ésta sería capaz de establecer interacciones electrostáticas con el ion metálico positivo, prácticamente en cualquier valor de pH, independientemente de la existencia de un valor óptimo de trabajo.

### **3.1.5 Espectroscopía Infrarroja.**

El resultado del análisis por espectroscopía infrarroja (Figura 3.8) muestra un mismo tipo de espectro para todo el intervalo de pH, lo que implica que si bien existe consumo de protones por la biomasa, el infrarrojo no constituye el método adecuado para la caracterización del grupo que lo está llevando a cabo.



**Figura 3.8. Espectros de IR para *Cymodocea nodosa* en ambientes ácido, neutro y básico.**

## **3.2 Experimentos de captación de cadmio**

### **3.2.1 Método de análisis**

Dado el requerimiento de trabajar en continuo y las ventajas que representa el uso de electrodos de ion selectivo para tal fin, fueron evaluadas las condiciones de operación del electrodo selectivo a cadmio (Anexo 1).

La literatura reporta que el empleo de electodos selectivos requiere de la fijación de la fuerza iónica en 5M, sin embargo para fines de este estudio una concentración tan grande podría interferir en la fijación del ion metálico. Las pruebas realizadas a este respecto no obstante revelaron que fijar la fuerza iónica en 0.5M, es suficiente para que las determinaciones sean confiables.

El resultado que se obtiene sobre el efecto del pH, indica que este factor sí interfiere en la determinación. Por tal motivo se decidió:

1. Utilizar al electrodo de ion selectivo como método para el estudio del comportamiento del cadmio, dado que nos permite realizar un monitoreo en continuo y en este caso, no interesan los valores de concentración como tal.
2. Utilizar la espectroscopía de absorción atómica como método para evaluar los rendimientos de biosorción.

### **3.2.2 Influencia del pH.**

#### **3.2.2.1 Cinética de fijación del cadmio en función del pH.**

La captación del ion metálico ocurre de forma casi inmediata. Los tres primeros minutos incluyen prácticamente la totalidad del proceso y puede decirse que éste llega a su conclusión habiéndose rebasado un tiempo equivalente a 6 minutos. En la Figura 3.9 se muestra además, cómo la velocidad de captación del cadmio es marcadamente mayor para los casos de pH 2 y pH 4, resultando tener este último la mayor de las velocidades.

de captación del cadmio es marcadamente mayor para los casos de pH 2 y pH 4, resultando tener este último la mayor de las velocidades.

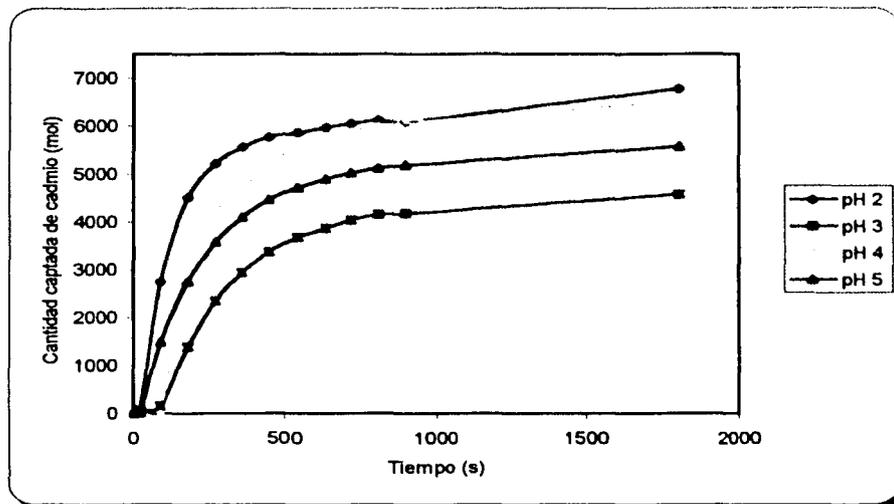


Figura 3.9. Evolución de la captación de cadmio por *Cymodocea nodosa* a distintos valores de pH.

### 3.2.2.2 Rendimiento del proceso de biosorción del cadmio en función del pH

La experimentación efectuada para esta sección, tuvo como objetivo evaluar el efecto del pH sobre el rendimiento de la biosorción del cadmio, lo que permitiría determinar además, un valor de pH óptimo en el que la captación de ion fuese mayor.

Los resultados del análisis por espectroscopía de absorción atómica se resumen en la Tabla 3(d).

pH	Concentración de cadmio a t=0min	Concentración de cadmio a t=30min	% captado de cadmio
3	4.78ppm	0.07ppm	98.54
4	4.33ppm	0.05ppm	98.85
5	4.23ppm	0.08ppm	98.11
6	4.39ppm	0.11ppm	97.49
7	3.37ppm	0.12ppm	96.44
8	3.52ppm	0.06ppm	98.3

**Tabla 3(d) Porcentaje captado de cadmio por *Cymodocea nodosa* en función del pH.**

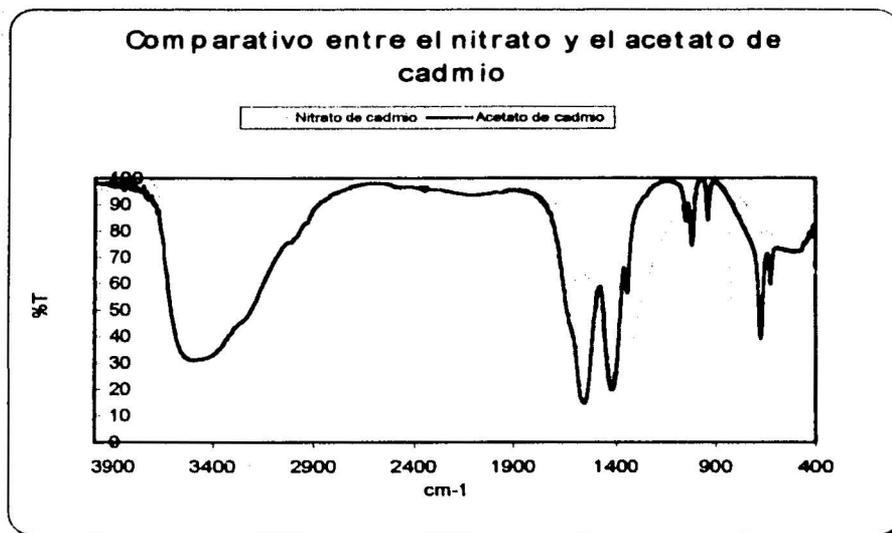
No existen diferencias estadísticamente significativas entre los porcentajes de cadmio captado, como para definir la existencia de un valor de pH óptimo. No obstante; los valores de pH 4 y 8 muestran una interesante tendencia. El pH 4 resultó tener el mayor porcentaje de captación y es a pH de 8 que existe un aparente nuevo incremento del porcentaje, tras el descenso ocurrido en los valores superiores a 4.

El valor de la capacidad de captación de cadmio de la biomasa *Cymodocea nodosa* calculada en términos de equivalentes, corresponde a 0.8miliequivalentes/gramo (Anexo 2). Este valor es equivalente al obtenido para el caso de la captación de protones.

### **3.2.3 Espectroscopía infrarroja.**

Dada la necesidad de determinar la señal característica del cadmio mediante esta técnica, previamente fueron analizadas las sales del ion metálico en su forma de nitrato y acetato. El comparativo entre ambos espectros se muestra en la Figura 3.10.

La señal asociada al cadmio se encuentra en el intervalo de frecuencia de 1360 a 1420  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.10 Espectro de infrarrojo para nitrato y acetato de cadmio**

Los comparativos de los espectros de la biomasa en estado natural y la que se ha puesto en contacto con una disolución de cadmio de 100ppm, así como la de esta última y la sal de nitrato de cadmio se presentan en las Figuras 3.11 y 3.12 respectivamente.

En ellas puede apreciarse claramente, cómo la señal del cadmio aparece en la región de 1360 a 1410  $\text{cm}^{-1}$ , signo de que la biomasa efectivamente ha captado al ion metálico. El crecimiento de la señal de 1620 $\text{cm}^{-1}$  que en el caso de la biomasa sola representa un pico muy corto, bien podría ser indicativo del grupo a través del cual ocurre la captación.

La zona en que esta señal aparece podría asociarse al desplazamiento de la señal característica para la elongación C=O de los grupos carbonilo, de ahí que resulte ampliamente probable que la unión del ion metálico se lleve a través de los pares libres del oxígeno de este grupo.

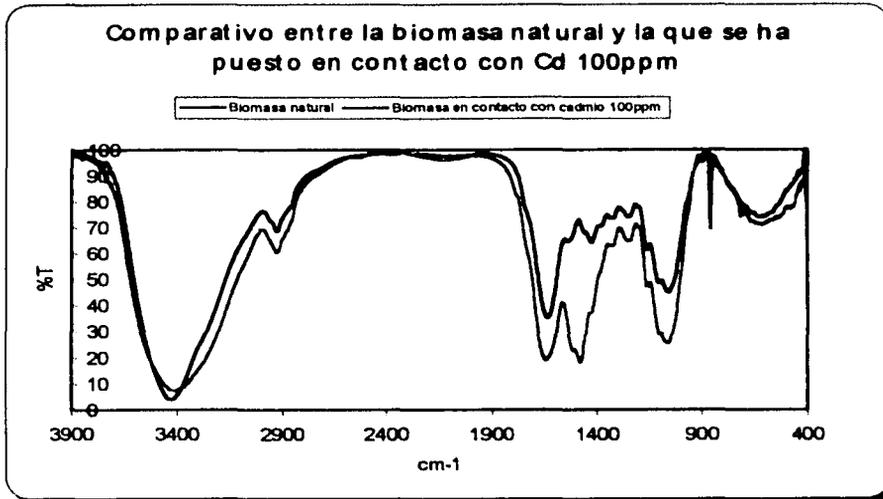


Figura 3.11 Espectro de infrarrojo para la biomasa natural y la que se ha puesto en contacto con cadmio 100ppm.

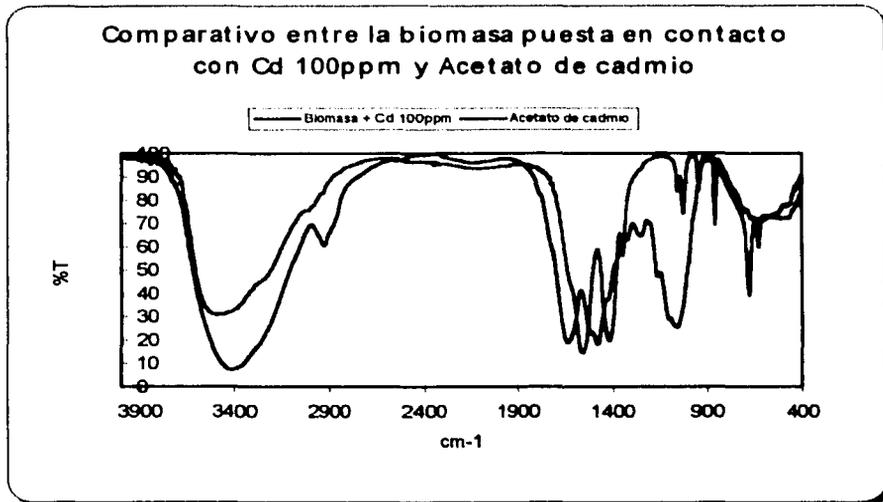


Figura 3.11 Espectro de infrarrojo para la biomasa que se ha puesto en contacto con cadmio 100ppm y acetato de cadmio.

El desdoblamiento de la señal asociada al cadmio en pequeñas nuevas señales, así como su corrimiento hacia menor frecuencia, consecuencia del incremento de la concentración del ion metálico en 100 veces (figura 3.13), sugiere que éste puede formar enlaces multicéntricos o algún tipo de puenteo en el que interviene más de un centro metálico.

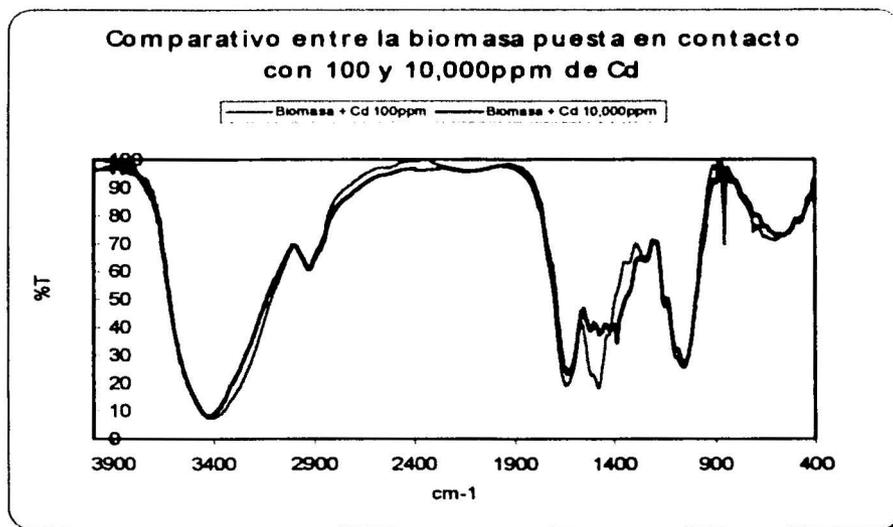


Figura 3.13. Espectros de infrarrojo para *Cymodocea nodosa* puesta en contacto con 100 y 10,000ppm de cadmio.

### 3.2.4 Potencial Z y conductividad.

La experimentación realizada en este apartado tuvo como objetivo determinar los cambios en la carga superficial de biomasa tras la captación del ion metálico en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 8.7.

Los resultados se muestran en la Tabla 3(f). La Figura 3.14 corresponde al comparativo de estos resultados gráficos con los de la biomasa libre de cadmio.

pH	Potencial Z Promedio	Conductividad
4	-12.2	992
5	-15.1	866
6	-25.1	796
7	-28.4	654
8	-17.6	678
8.2	-14.6	686
8.7	-16.4	736

Tabla 3(f) Valores de potencial Z y de conductividad tras la captación del cadmio por *Cymodocea nodosa*.

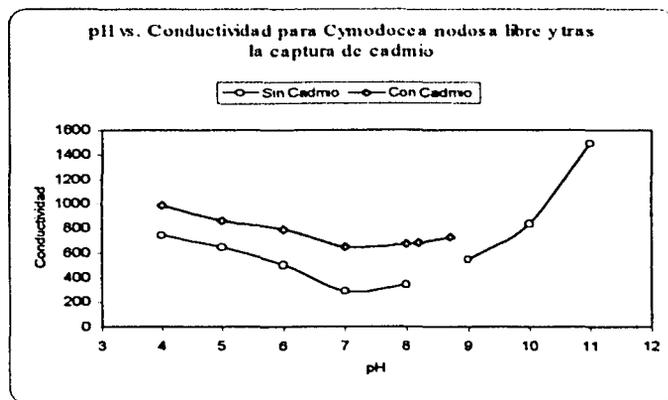
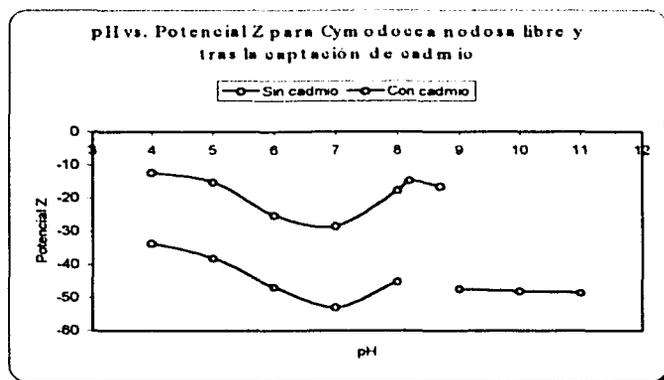


Figura 3.14 Comparativo de la evolución del potencial y la conductividad de *Cymodocea nodosa* en ambientes con distinto valor de pH.

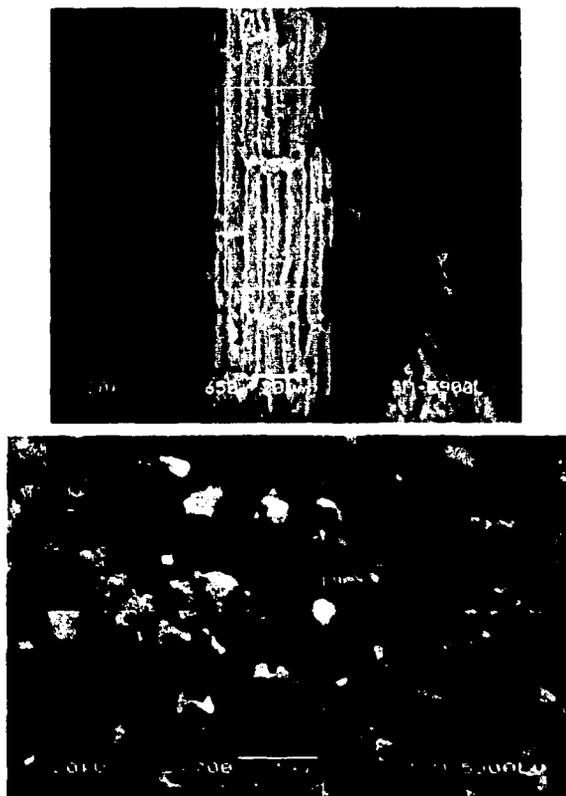
Del mismo modo a como ocurre en el caso de la biomasa libre de cadmio, el valor de la conductividad presenta los valores más altos en los puntos extremos de la escala de pH; es decir, en aquellos en los que la acidez o la alcalinidad son mayores. El valor mínimo se obtiene en la zona de neutralidad.

A pesar de la adición del ion metálico, se conserva la tendencia negativa del potencial Z en todo el intervalo de pH, no obstante; los valores son comparativamente mayores a los obtenidos en el caso de la biomasa sola (Figura 3.14), lo que es de esperarse, ya que se ha adicionado a la superficie de ésta, un ion cargado positivamente que si bien no es capaz de invertir la carga superficial de la biomasa, le confiere un valor menos negativo.

### **3.2.5 Microscopía electrónica de barrido.**

El resultado del microanálisis por fluorescencia de rayos X, efectuado a la biomasa antes de su acondicionamiento con el cadmio, indica que ésta de antemano no lo contiene.

Las imágenes que se observan de la biomasa previamente acondicionada con el ion metálico, muestran la morfología de la *Cymodocea nodosa* y cómo ésta efectivamente, ha incorporado al cadmio a la superficie de su pared celular, (Imagen 3.1). El resultado del microanálisis por fluorescencia de rayos X, indica que la biomasa presenta un contenido de cadmio de alrededor del 8% del total.



**Imagen 3.1 Cymodocea nodosa vista mediante el microscopio electrónico de barrido, tras la incorporación de cadmio a su superficie.**

### **3.2.5 Discusión sobre el posible mecanismo de captación de cadmio.**

Las Tablas 3(g) a 3(j) resumen el manejo matemático dado a los resultados obtenidos del monitoreo de la captación de cadmio por el electrodo de ion selectivo para cada valor de pH. Las Figuras 3.15 a 3.18 corresponden a su representación gráfica.

Como lo muestra la Figura 3.15, independientemente del valor inicial de pH, se obtiene un incremento de éste tanto en el caso en el que existe cadmio en

disolución, como cuando no lo hay. Aparentemente el valor alcanzado en todos los casos es ligeramente mayor en ausencia del ion metálico.

La biomasa capta entonces ambos iones  $H^+$  y  $Cd^{2+}$ , no obstante; la presencia del ion metálico obstruye la captación de protones (Figura 3.16).

Al comparar los cálculos matemáticos de los resultados de la captación de protones en presencia y ausencia de cadmio, se encuentra que para los valores de  $pH=2$  y  $pH=3$  existe una notable diferencia en la velocidad con la que ésta ocurre durante los primeros 90 segundos. En los 10 primeros, la velocidad de captación es mayor en ausencia de cadmio que en presencia de éste. No obstante, en los 70 segundos siguientes la situación se invierte y ahora cuando se encuentra el ion metálico la velocidad de captación de protones es mayor. Rebasado este tiempo, la diferencia entre ambos casos es mínima. Tal situación de "inversión" de velocidades disminuye al iniciar desde valores mayores de  $pH$  (menos ácidos).

Todo lo anterior implicaría, que si la biomasa es puesta en contacto únicamente con protones, será tan rápida la captación de éstos, que la saturación se presentará de manera casi inmediata, contrario a lo que sucede cuando ambos iones están presentes, ya que la presencia de uno respecto al otro establece un juego en su captación, que se refleja en la velocidad con que ésta ocurre.

A partir de  $pH=4$  en ambos casos (ausencia y presencia de cadmio), se capta desde los primeros segundos una cantidad muy similar de protones y puede afirmarse que habiendo alcanzado el equilibrio y no importando la presencia del ion metálico, la biomasa capta el 100% de los protones disponibles.

En lo que respecta a la captación de ion metálico, mientras que para  $pH=2$  la cantidad captada de protones es por mucho mayor a la del cadmio, conforme el  $pH$  se va incrementando, la diferencia es cada vez menor hasta llegar al punto en que para  $pH=4$  la situación es totalmente contraria y la cantidad captada de cadmio, ya supera a la de los protones (Figura 3.17).

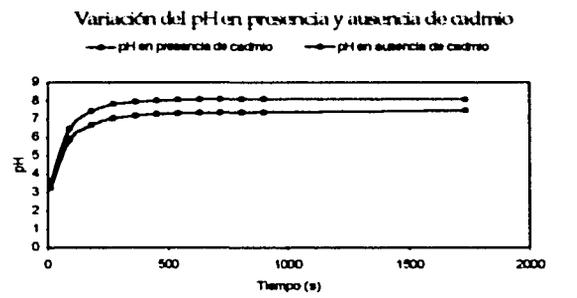
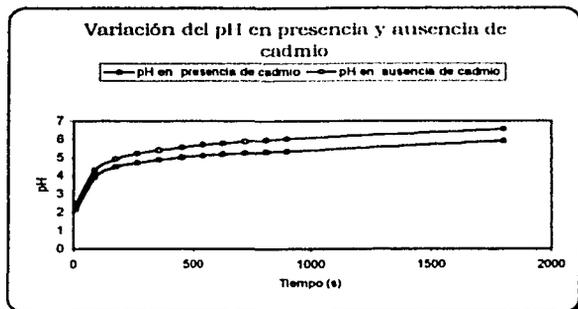
Resulta importante resaltar que aquellas situaciones en que la velocidad de captación de protones es mayor (o se incrementa), corresponden a tiempos en que la disolución adopta valores de pH superiormente cercanos a 4, por lo que no es de sorprender que al iniciar en tal valor, la velocidad en el consumo de protones sea tal como para acabar en pocos segundos con todos los que la disolución tiene disponibles e ir inmediatamente después por los iones cadmio.

De manera particular y en lo que respecta al pH=4, las variaciones más importantes se presentan en los tres primeros minutos, en los que se visualiza una especie de "competencia" entre ambos iones a ser captados por la biomasa. Todo esto permite inferir que existe un valor entre 4 y 5 en el que la captación de protones es óptima y restringe a la del cadmio, pero habiéndola superado, la captación de este último es mayor.

Aunque si bien la biomasa capta ambos iones, es indudable que presenta una mayor afinidad por los protones, ya que a cualquier valor de pH capta prácticamente todos los protones que se encuentran disponibles independientemente de la presencia del cadmio, situación que no ocurre en el caso contrario en los que los protones sí interfieren en la captación de este último.

pH 2

pH 3



pH 4

pH 5

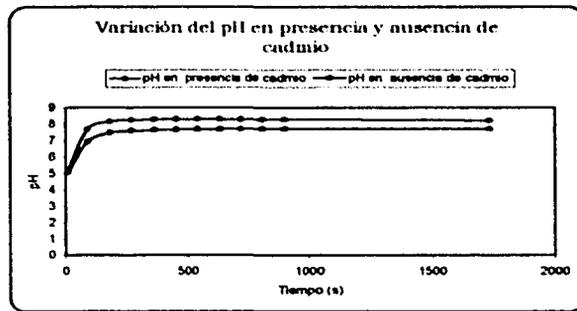
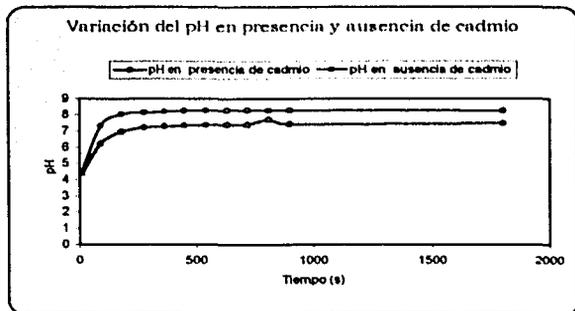
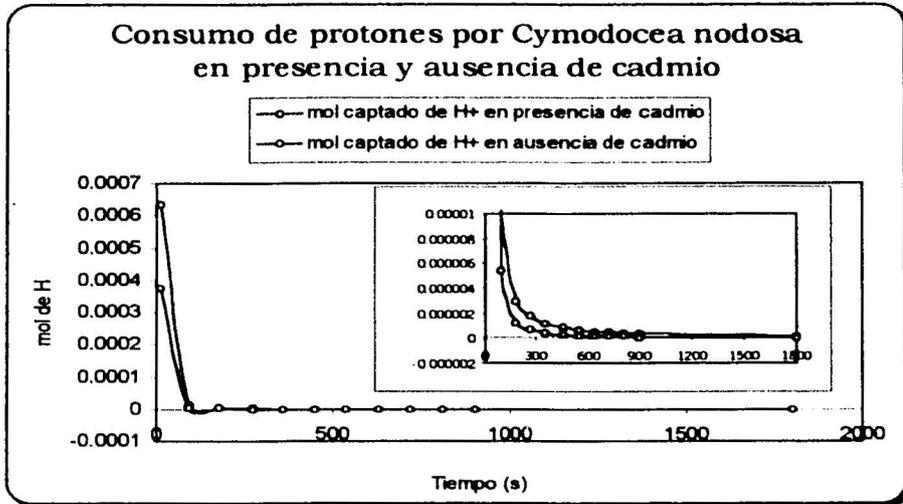


Figura 3.15. Evolución del pH en presencia y ausencia de cadmio para disoluciones puestas en contacto con *Cymodocea nodosa* a los valores de pH de 2, 3, 4 y 5.

pH 2



pH 3

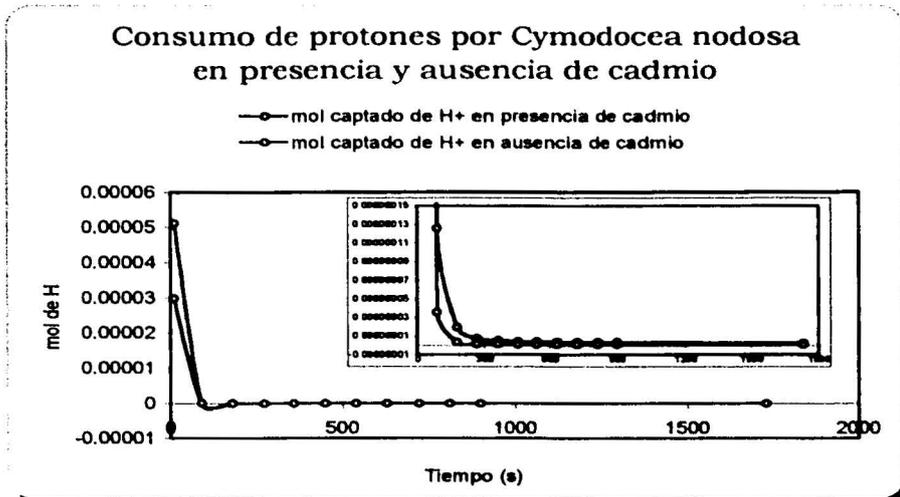
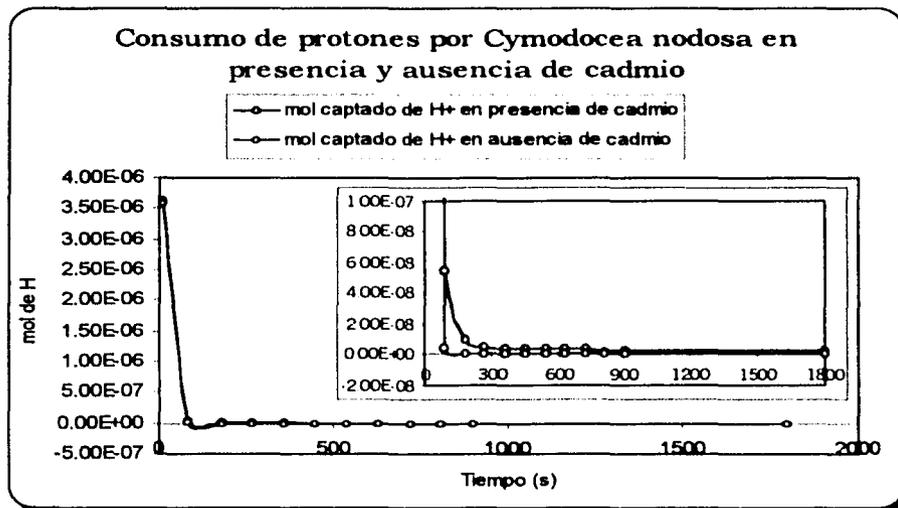


Figura 3.16. Comparativo del consumo de protones por *Cymodocea nodosa* en presencia y ausencia de cadmio para los valores de pH de 2, 3, 4 y 5.

pH 4



pH 5

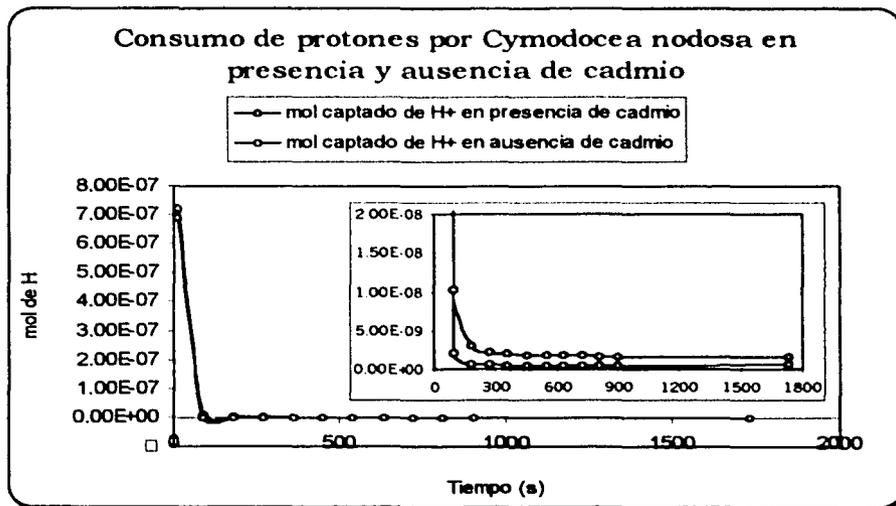
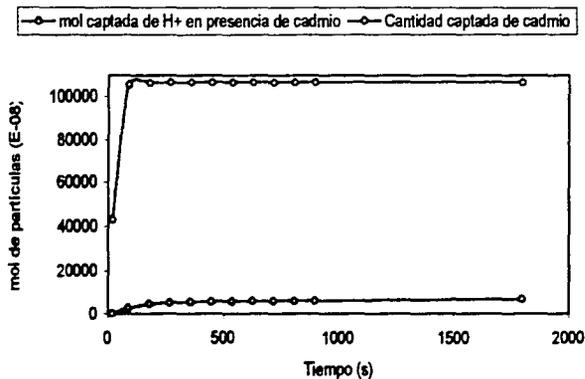


Figura 3.16. Continuación.

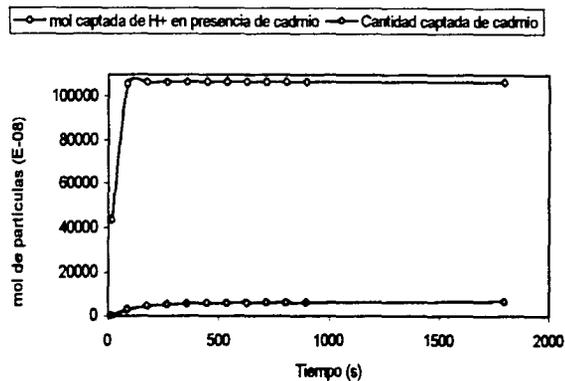
pH 2

Cantidad captada simultáneamente de cadmio y protones por *Cymodocea nodosa*



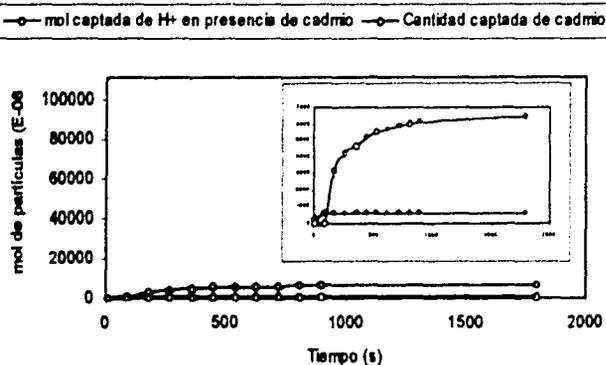
pH 3

Cantidad captada simultáneamente de cadmio y protones por *Cymodocea nodosa*



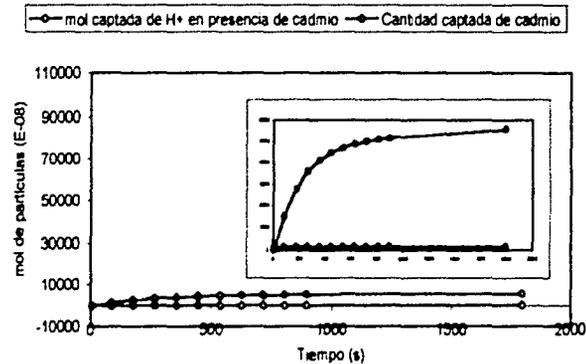
pH 4

Cantidad captada simultáneamente de cadmio y protones por *Cymodocea nodosa*



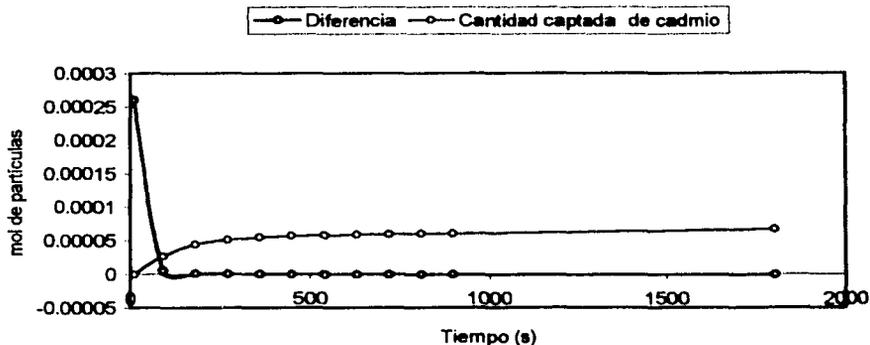
pH 5

Cantidad captada simultáneamente de cadmio y protones por *Cymodocea nodosa*



pH 2

Evolución de la cantidad no captada de protones por efecto del cadmio y la cantidad captada de cadmio



pH 3

Evolución de la cantidad no captada de protones por efecto del cadmio y la cantidad captada de cadmio

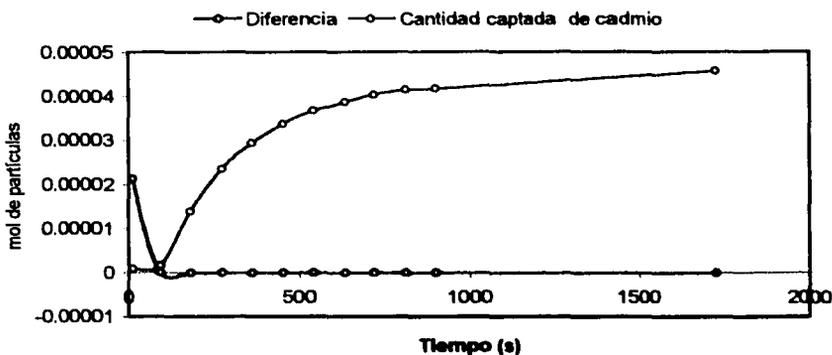
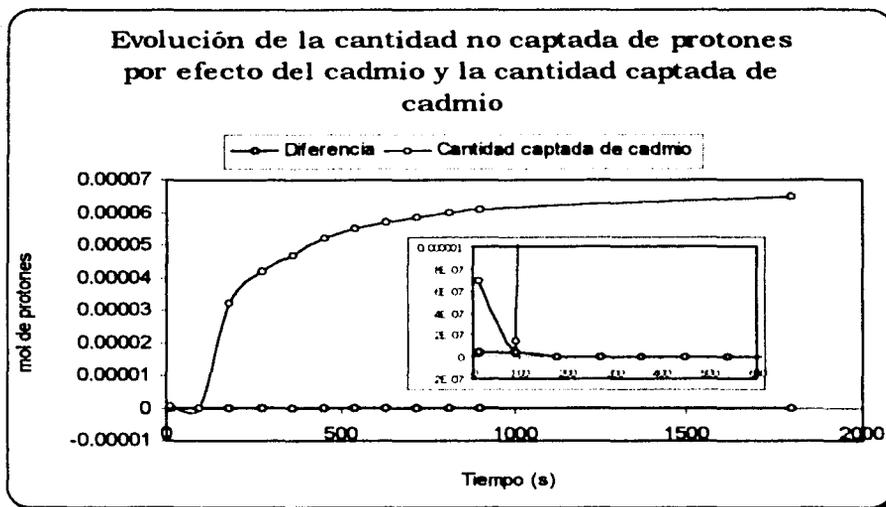


Figura 3.18. Comparativo entre la cantidad no captada de protones por efecto del cadmio y la cantidad captada de cadmio por *Cymodocea nodosa* a los valores de pH de 2, 3, 4 y 5.

pH 4



pH 5

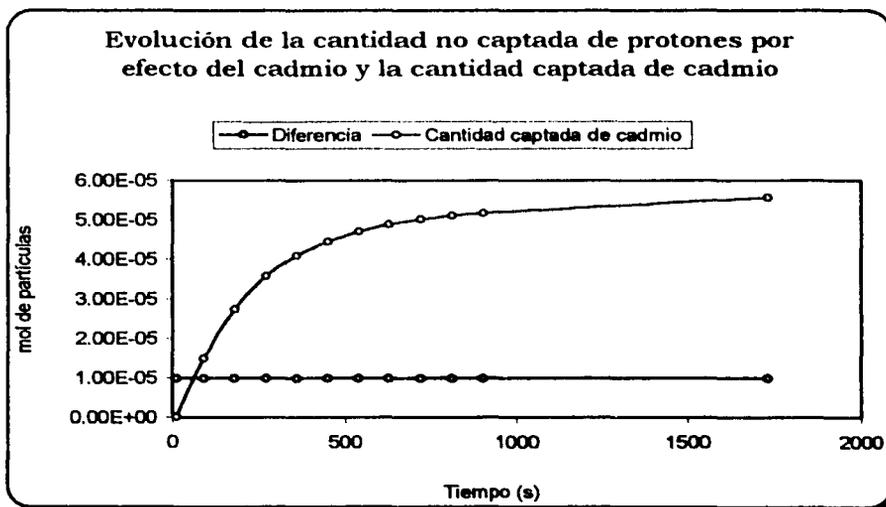


Figura 3.18. Continuación.

pH 2

Tiempo (s)	pH en presencia de cadmio	pH en ausencia de cadmio	mol de H <sup>+</sup> en disoln. en presencia de cadmio (E-08)	mol de H <sup>+</sup> en disoln. en ausencia de cadmio (E-08)	mol captada de H <sup>+</sup> en presencia de cadmio (E-08)	mol captada de H <sup>+</sup> en ausencia de cadmio (E-08)	Diferencia (Cantidad no captada de H <sup>+</sup> por efecto del cadmio) (E-08)	Cantidad captada de cadmio (E-08)	Cociente: ( diferencia /cantidad captada de cadmio)
0			106,733.60						
20	2.1979	2.4281	63,401.60	37,316.40	43,332.00	69,417.20	26,085.20	70.1	3.72E+02
90	3.9372	4.2686	1,155.58	538.77	105,578.02	106,194.83	616.81	2,750.0	2.24E-01
180	4.5214	4.9072	301.02	123.82	106,432.58	106,609.78	177.20	4,520.0	3.92E-02
270	4.7492	5.2053	178.16	62.33	106,555.44	106,671.27	115.83	5,220.0	2.22E-02
360	4.9106	5.3962	122.86	40.16	106,610.74	106,693.44	82.70	5,570.0	1.48E-02
450	5.0368	5.5456	91.88	28.47	106,641.72	106,705.13	63.41	5,780.0	1.10E-02
540	5.1376	5.6997	72.85	19.97	106,660.75	106,713.63	52.88	5,870.0	9.01E-03
630	5.2098	5.7755	61.17	16.77	106,672.43	106,716.83	44.40	5,980.0	7.51E-03
720	5.273	5.8752	53.34	13.33	106,680.26	106,720.27	40.01	6,060.0	6.80E-03
810	5.3344	5.9546	46.30	11.10	106,687.30	106,722.50	35.20	6,130.0	5.74E-03
900	5.3752	6.0283	42.50	9.37	106,691.10	106,724.23	33.13	6,100.0	5.37E-03
1800	5.9466	6.5681	11.31	2.70	106,722.29	106,730.90	8.61	6,790.0	1.27E-03

Tabla 3(g) Manejo matemático de los resultados del monitoreo de la variación de cadmio por electrodo de ion selectivo para pH inicial igual a 2.

pH 3

Tiempo (s)	pH en presencia de cadmio	pH en ausencia de cadmio	mol de H <sup>+</sup> en disoln. en presencia de cadmio (E-08)	mol de H <sup>+</sup> en disoln. en ausencia de cadmio (E-08)	mol captada de H <sup>+</sup> en presencia de cadmio (E-08)	mol captada de H <sup>+</sup> en ausencia de cadmio (E-08)	Diferencia (Cantidad no captada de H <sup>+</sup> por efecto del cadmio) (E-08)	Cantidad captada de cadmio (E-08)	Cociente: ( diferencia /cantidad captada de cadmio)
0			7,943.28						
10	3.2898	3.5248	5,130.980	2,986.760	2,812.30	4,956.52	2,144.22	89.9	2.39E+01
90	5.8977	6.4473	12.656	3.570	7,930.62	7,939.71	9.09	167.0	5.44E-02
180	6.6955	7.4259	2.016	0.375	7,941.26	7,942.91	1.64	1,400.0	1.17E-03
270	7.0829	7.8115	0.826	0.154	7,942.45	7,943.13	0.67	2,360.0	2.85E-04
360	7.2171	7.9379	0.607	0.154	7,942.67	7,943.13	0.45	2,950.0	1.67E-04
450	7.3008	8.0055	0.500	0.099	7,942.78	7,943.18	0.40	3,380.0	1.19E-04
540	7.347	8.0442	0.450	0.090	7,942.83	7,943.19	0.36	3,680.0	9.77E-05
630	7.3675	8.0696	0.429	0.085	7,942.85	7,943.20	0.34	3,880.0	8.86E-05
720	7.3811	8.0737	0.416	0.084	7,942.86	7,943.20	0.33	4,050.0	8.18E-05
810	7.3956	8.0832	0.402	0.083	7,942.88	7,943.20	0.32	4,160.0	7.68E-05
900	7.4056	8.0909	0.393	0.081	7,942.89	7,943.20	0.31	4,180.0	7.46E-05
1730	7.5072	8.0667	0.311	0.086	7,942.97	7,943.19	0.22	4,590.0	4.91E-05

Tabla 3(h) Manejo matemático de los resultados del monitoreo de la variación de cadmio por electrodo de ion selectivo para pH inicial igual a 3.

pH 4

Tiempo (s)	pH en presencia de cadmio	pH en ausencia de cadmio	mol de H <sup>+</sup> en disoln. en presencia de cadmio (E-08)	mol de H <sup>+</sup> en disoln. en ausencia de cadmio (E-08)	mol captada de H <sup>+</sup> en presencia de cadmio (E-08)	mol captada de H <sup>+</sup> en ausencia de cadmio (E-08)	Diferencia (Cantidad no captada de H <sup>+</sup> por efecto del cadmio) (E-08)	Cantidad captada de cadmio (E-08)	Cociente ( diferencia /cantidad captada de cadmio)
0			636.21						
10	4.4384	4.4447	364.4180	359.1700	271.79	277.04	5.25	69.0	7.56E-02
90	6.2571	7.32046	5.5322	0.4781	630.68	635.73	5.05	15.0	3.30E-01
180	6.9854	8.048	1.0342	0.0895	635.18	636.12	0.94	3,240.0	2.92E-04
270	7.2461	8.1471	0.5674	0.0713	635.64	636.14	0.50	4,220.0	1.18E-04
360	7.3262	8.1994	0.4718	0.0632	635.74	636.15	0.41	4,700.0	8.69E-05
450	7.3754	8.2516	0.4213	0.0560	635.79	636.15	0.37	5,220.0	7.00E-05
540	7.4144	8.2655	0.3851	0.0543	635.82	636.16	0.33	5,520.0	5.99E-05
630	7.4255	8.2825	0.3754	0.0522	635.83	636.16	0.32	5,730.0	5.64E-05
720	7.4333	8.273	0.3687	0.0533	635.84	636.16	0.32	5,900.0	5.35E-05
810	7.7392	8.2644	0.1823	0.0544	636.03	636.16	0.13	6,010.0	2.13E-05
900	7.4488	8.2745	0.3558	0.0531	635.85	636.16	0.30	6,110.0	4.95E-05
1800	7.5039	8.2418	0.3134	0.0573	635.90	636.15	0.26	6,510.0	3.93E-05

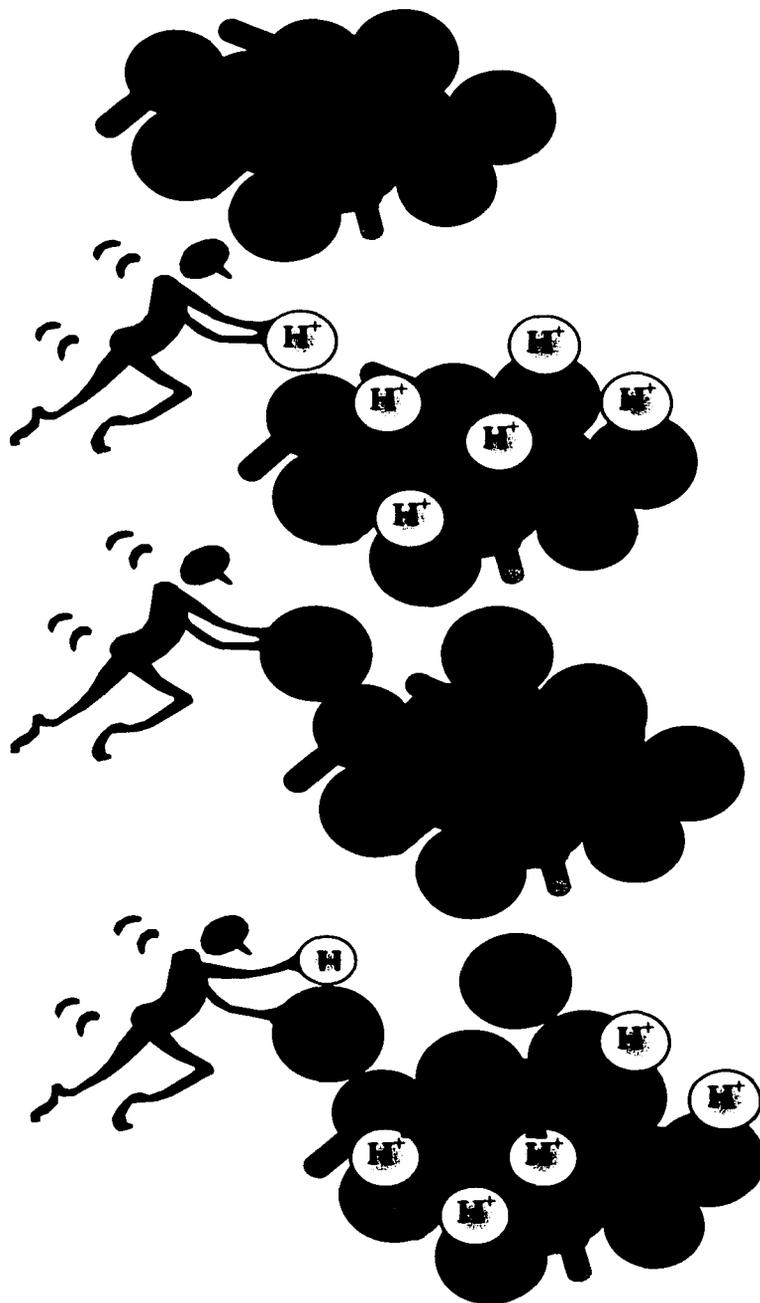
Tabla 3(i) Manejo matemático de los resultados del monitoreo de la variación de cadmio por electrodo de ion selectivo para pH inicial igual a 4.

pH 5

Tiempo (s)	pH en presencia de cadmio	pH en ausencia de cadmio	mol de H <sup>+</sup> en disoln. en presencia de cadmio (E-08)	mol de H <sup>+</sup> en disoln. en ausencia de cadmio (E-08)	mol captada de H <sup>+</sup> en presencia de cadmio (E-08)	mol captada de H <sup>+</sup> en ausencia de cadmio (E-08)	Diferencia (Cantidad no captada de H <sup>+</sup> por efecto del cadmio) (E-08)	Cantidad captada de cadmio (E-08)	Cociente ( diferencia /cantidad captada de cadmio)
0			144.6						
10	5.14106	5.16089	72.300	69.042	72.30	75.56	3.26	33.9	2.96E+01
90	6.98588	7.69219	1.030	0.020	143.57	144.58	1.01	1,500.0	6.69E-01
180	7.52139	8.16401	0.301	0.069	144.30	144.53	0.23	2,760.0	3.65E-01
270	7.64392	8.26134	0.227	0.055	144.37	144.55	0.17	3,590.0	2.80E-01
360	7.69316	8.29548	0.203	0.051	144.40	144.55	0.15	4,110.0	2.45E-01
450	7.71616	8.31132	0.192	0.049	144.41	144.55	0.14	4,470.0	2.25E-01
540	7.73319	8.31536	0.185	0.048	144.42	144.55	0.14	4,720.0	2.133-1
630	7.74365	8.31201	0.180	0.049	144.42	144.55	0.13	4,910.0	2.05E-01
720	7.75584	8.31003	0.175	0.049	144.43	144.55	0.13	5,030.0	2.00E-01
810	7.75658	8.30035	0.175	0.050	144.43	144.55	0.13	5,130.0	1.96E-01
900	7.75813	8.29805	0.175	0.050	144.43	144.55	0.13	5,190.0	1.94E-01
1730	7.76531	8.23671	0.172	0.058	144.43	144.54	0.11	5,590.0	1.80E-01

Tabla 3(j) Manejo matemático de los resultados del monitoreo de la variación de cadmio por electrodo de ion selectivo para pH inicial igual a 5.

Se presenta a continuación una propuesta gráfica de lo que podría estar ocurriendo en la superficie de la biomasa.



Dentro de los grupos funcionales que la *Cymodocea nodosa* posee en su pared celular, se propone a los grupos amino y carbonilo como responsables de la captura de protones y de iones cadmio, a través de los pares electrónicos libres presentes en nitrógeno y oxígeno respectivamente.

La captura de protones se lleva a cabo a través de los pares libres del nitrógeno. La cantidad de "sitios de nitrógeno" limita la captura del protón, confiriéndole a la biomasa una capacidad de captura de 0.8mequivalentes/gramo.

La captura de cadmio se lleva a cabo a través de los pares libres de oxígeno. La cantidad de "sitios de oxígeno" le confiere a la biomasa una capacidad de captura de 0.8mequivalentes/gramo.

La capacidad de la biomasa para captar protones o cadmio es la misma, no obstante la presencia de ambos iones provoca la competencia entre ellos por alcanzar el "sitio activo".

No se compite por un mismo sitio, sino por el acceso al respectivo, el cual puede encontrarse obstaculizado por la presencia de alguno u otro ion.

Dependiendo de la proporción en que se encuentra el cadmio respecto a los protones, la captura de éste es más o menos factible debido a que la captación del protón es muy rápida y preferente a la del cadmio.

El impedimento estérico y el efecto repulsivo entre las cargas, constituyen los factores de los que depende la entrada de cualquiera de los dos iones.

## 4. CONCLUSIONES

Las hojas secas de la fanerógama marina *Cymodocea nodosa* tienen la propiedad de incorporar iones positivos como protones y iones  $\text{Cd}^{2+}$  a la superficie de su pared celular.

Los grupos funcionales que constituyen dicha superficie se encuentran tanto en forma básica como ácida, esta última se encuentra en mucho menor proporción, por lo que la carga superficial neta es negativa. No obstante; la presencia de grupos con protones disponibles le confieren a la biomasa características de buffer, amortiguando el pH alrededor de 8.1.

Cuando la biomasa es puesta en contacto únicamente con protones, la máxima captación ocurre en los 5 primeros minutos del proceso.

La cantidad de la biomasa no influye en la velocidad de captura del protón, sin embargo; afecta la capacidad de captación, ya que cantidades muy pequeñas de ésta (o disoluciones con concentraciones de protones muy altas) propician su pronta saturación.

La máxima captación de protones ocurre a  $\text{pH}=3$ .

La capacidad de captación de protones de *Cymodocea nodosa* es igual a 0.8 miliequivalentes/gramo.

El electrodo de ion selectivo a cadmio es sensible a las variaciones en el pH, por lo que su uso no es recomendable para la cuantificación del ion metálico cuando las condiciones estén planeadas de modo que este factor varíe, no obstante, resulta una ventajosa opción para el monitoreo en continuo cuando no interesan los valores de concentración como tal.

La captación de cadmio llega a su conclusión habiendo rebasado un tiempo de 6 minutos, de los cuales, los tres primeros incluyen la mayoría del proceso.

Las condiciones manejadas durante la experimentación de este trabajo, no son concluyentes para la definición de un pH en el que la captación del ion metálico es mayor, no obstante; permiten proponer como posible valor de pH óptimo a 4, debido a que la evidencia cinética indica que la mayor velocidad de captación así como las condiciones de entorno en la superficie de la biomasa, son las más adecuadas a este valor.

La capacidad de captación de cadmio por *Cymodocea nodosa* corresponde a 0.8 miliequivalentes/gramo. Este valor es equivalente al determinado para la captación de protones.

La espectroscopía infrarroja no constituye el método adecuado para la determinación del(los) grupo(s) responsable(s) de la captación de protones, no obstante; aporta importante evidencia para proponer que la captación del cadmio se lleva a cabo vía los pares libres del oxígeno de los grupos carbonilo, cuya señal aparece alrededor de  $1620\text{cm}^{-1}$ .

La señal de IR correspondiente al cadmio que se ha asociado a *Cymodocea nodosa*, aparece en la región de  $1360$  a  $1410\text{ cm}^{-1}$ . El manejo de altas concentraciones del ion metálico podría propiciar la unión de éste de manera que se forme algún tipo de puenteo entre uno o más centros metálicos o enlaces multicéntricos.

La capacidad para captar protones o iones cadmio por *Cymodocea nodosa* es la misma, no obstante la presencia de ambos provoca la competencia entre ellos por alcanzar su respectivo sitio activo, mismo que puede estar obstaculizado por la presencia de uno u otro ion.

El impedimento estérico, así como el efecto repulsivo entre las cargas constituyen los factores de los que dependerá la entrada de cualquiera de los dos iones, no obstante la captura de los protones es más rápida y preferente a la de los iones cadmio.

En la biosorción de cadmio por *Cymodocea nodosa* están involucrados más de un mecanismo de captación, dentro de éstos se encuentran el intercambio iónico, la formación de complejos y la adsorción, siendo esta última a la que se le adjudica una participación preponderante.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

## Anexo 1

Condiciones de operación para el electrodo selectivo a cadmio marca Phoenix.

### □ Curva de calibración básica.

La curva de calibración básica fue elaborada con la finalidad de conocer únicamente la respuesta del electrodo, por lo que para su realización no fue controlado ningún parámetro.

Se obtiene una respuesta positiva. Los datos tabulados y la curva correspondiente se presentan en la Figura 5.1

Volumen (mL)	Concentración (ppm)	ΔE	Log C
50	1000	-80.3	3
50	750	-84.1	2.88
50	500	-87.1	2.7
50	250	-93.1	2.4
50	100	-102.6	2
50	75	-102.2	1.88
50	50	-106.1	1.7
50	25	-110.8	1.4
50	10	-125.5	1

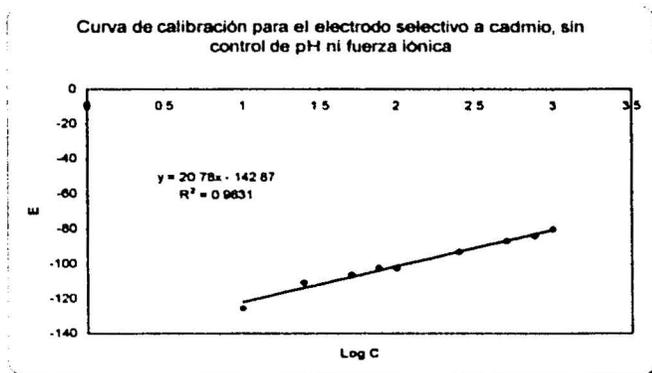


Figura 5.1. Respuesta del electrodo selectivo a cadmio sin ajuste de condiciones de operación.

### □ Evaluación del efecto de la fuerza iónica.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, el manejo de este tipo de electrodos requiere fijar la fuerza iónica mediante la introducción de sales como el KCl en un valor de 5M, no obstante para fines de este estudio no conviene meter una concentración tan elevada, ya que muy probablemente interferiría con la fijación del catión metálico

Por tal motivo se realizaron las curvas de calibración tendientes a evaluar la mínima concentración de KCl que permitiera obtener resultados confiables, tomando en cuenta además que habría de trabajarse a distintos valores de pH.

Los valores estudiados corresponden a las concentraciones de 0.5 y 1M de KCl.

Los resultados y las curvas resultantes se presentan en las figuras 5.2 y 5.3.

Fuerza iónica 0.5M		
Concentración de cadmio (ppm)	Log C	$\Delta E$
1000	3	-147.7
500	2.7	-150.3
100	2	-170.5
50	1.7	-179.4
10	1	-196.5

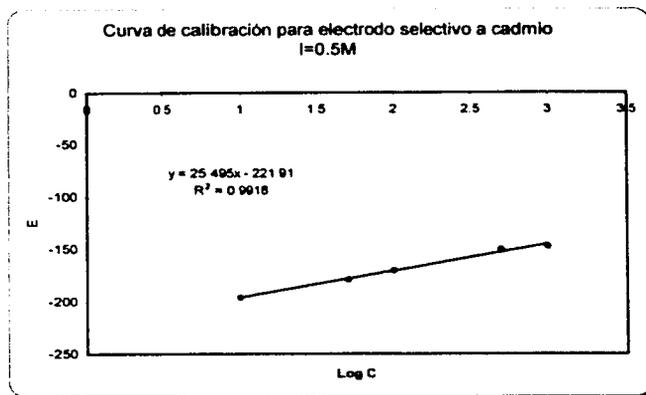


Figura 5.2. Curva de calibración para electrodo selectivo a Cd, [KCl]=0.5M.

Fuerza iónica 1M		
Concentración de cadmio (ppm)	Log C	$\Delta E$
100	3	-159
500	2.7	-168
100	2	-187
50	1.7	-196
10	1	-213.4

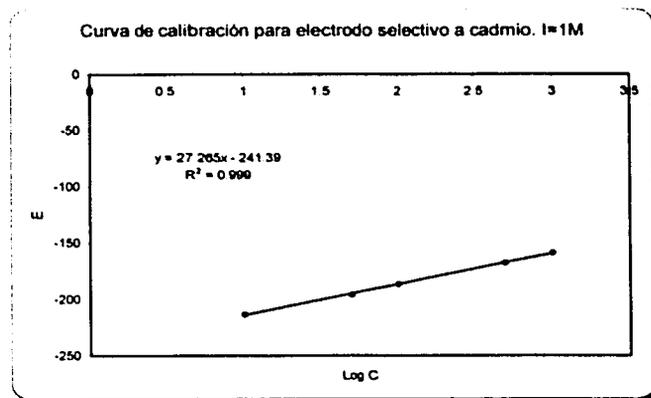


Figura 5.3. Curva de calibración para electrodo selectivo a Cd, [KCl]=1M.

La linealidad que se obtiene para ambas concentraciones de electrolito es bastante aceptable, de ahí que trabajar a I=0.5 M es lo más conveniente en este caso.

□ Evaluación del efecto del pH.

Dado que el diseño de la experimentación requiere trabajar a distintos valores de pH, resultó necesario conocer las posibles variaciones del electrodo al encontrarse en ambientes de pH distinto. Para ello fueron registrados los valores de potencial de 5 disoluciones con valores de pH entre 2 y 8, concentración de cadmio igual a 100ppm y a las que les fue fijada la fuerza iónica en 1M.

Haciendo uso de la curva de calibración elaborada para tal fuerza iónica, fueron calculados los valores de concentración para cada caso.

Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

pH	$\Delta E$	$[Cd^{2+}]$ de acuerdo con la curva $\Delta E=27.265\log C-241.39$
2	-186.8	100.508
3	-188.6	86.334
4	-187.4	95.542
5	-180.9	165.423
8	-189.2	82.068

De acuerdo a lo obtenido se determinó que el uso del electrodo selectivo a cadmio como método de cuantificación, resulta poco apropiado para fines de este estudio, lo que sin embargo, no lo descarta como método de monitoreo.

## Anexo 2

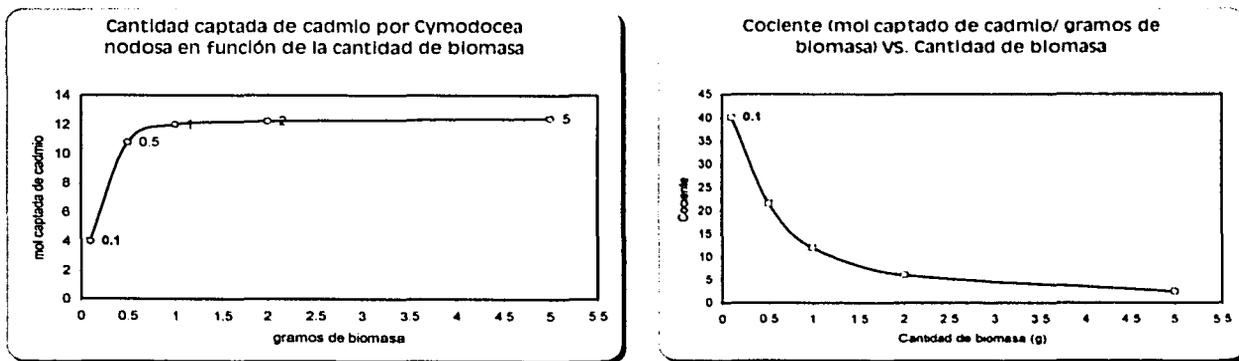
**Evaluación de la cantidad captada de cadmio por *Cymodocea nodosa*.**

La experimentación llevada a cabo para este efecto, fue similar a la efectuada para la evaluación del efecto de la cantidad de biomasa sobre la captación de protones. En este caso se utilizó a la espectrometría de absorción atómica como método de cuantificación del cadmio.

Se partió de una concentración inicial del ion metálico igual a 145.3ppm ( $1.293 \times 10^{-3}$  M) en cada caso y un volumen de 100mL.

Los datos tabulados y el manejo matemático de estos se presentan en la figura 6.1

Muestra	Concentración de cadmio tras 30min de agitación con la biomasa (ppm)	Cantidad captada de cadmio (mol) $\times 10^5$	Cociente (mol captado de cadmio/ g de biomasa)
Cd + 0.1g de biomasa	100.3	4.002	40.02
Cd + 0.5g de biomasa	24.2	10.771	21.542
Cd + 1g de biomasa	10.4	12	12
Cd + 2g de biomasa	7.8	12.231	6.1155
Cd + 5g de biomasa	5.9	12.4	2.48



**Figura 6.1. Determinación de la cantidad captada de iones cadmio en función de la cantidad de biomasa.**

De acuerdo con estos resultados el mayor cociente de mol de cadmio captados por gramo de biomasa se obtiene para 0.1 g, al cual le corresponde un valor aproximado de  $4 \times 10^{-5}$  mol (0.08 miliequivalentes) de iones cadmio.

## BIBLIOGRAFÍA.

- 1) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (1993). Toxicological profile for cadmium. Atlanta: US. Department of Health and Human Services. Public Health Service.
- 2) Angelatou, V., Remoudaki, E. y Tsezos, M. (1995). A systematic study on equilibrium and Kinetics of biosorptive accumulation. The case of Ag and Ni. *International Biodeterioration & biodegradation*, 4, 129-153.
- 3) Apel, W.A. y Torma, A.E. (1991). Residues And Effluents-processing and environmental considerations. Recovery of metals from dilute effluent streams by biosorption methods. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 4, 19-27.
- 4) Burgat-Sacaze, V., Craste, L. y Guerre, P. (1996). Le cadmium dans les chaines alimentaires: une revue. *Revue Méd. Vet.* 147(10), 671-680.
- 5) Chia-Chi-Chen & Jo-Shu-Chang. (1998). Quantitative analysis and equilibrium models of selective adsorption in multimetal systems using a bacterial biosorbent. *Separation Science and Technology*, 33(5), 67-74.
- 6) Chong, K. H., Fourest, E., Shiewer, S. y Volesky. (1995). Ion exchange in biosorption dried seaweed experiments and model predictions. *Biohydrometallurgical Processing*. University of Chile, 15, 67-69.
- 7) Cifuentes, Cotoras D., Mestere, A. y Viedma, P. (1992). Sorption of metal ions by whole cells of *Bacillus* and *Micrococcus*. *Environmental Technology*, 13, 551-559.
- 8) Costa Antonio, C.A., Teles Elaine, M. y Gómez S. (1990). Accumulation of cadmium from moderately concentrated cadmium solutions by *Chlorella* and *Scenedesmus* strains. *Rev. Microbiol. Sao Paulo*, 25(1), 42-45.
- 9) Costa Antonio, C. A., Gómez, S., Moore, M.C. y Pinto, G. (1993). Cadmium uptake and its effect on the growth of *Chlorella homosphaera* and *Scenedesmus quadricauda* cells in laboratory conditions. *Rev. Microbiol. Sao Paulo*, 24(1), 54-58.

- 10) Costa Antonio, C.A., Gómez, S. y Pinto, G. (1992). The effect of align matrix on cadmium uptake by an immobilized green microalgae. *Sociedade brasileira de microbiologia*, 36(8), 15-22.
- 11) Cushnie, G.C. (1985). Electroplating wastewater pollution control technology. *Pollution Technology Review*, Park Rigge, N. J.: Noyes Publications 15, 96-112 y 181-197.
- 12) De Busk, T.A. y Reddy, K. (1987). State of the art utilization of aquatic plants in water pollution control. *Wat. Sci. Tech.*, 19(61), 79.
- 13) Figueira M.E.M., Santos, A y Vieira, M. R. (1998). Biomass immobilization: contribution to the waste water treatment of mining processes. *Environment and innovation in mining and mineral technology*, University of Concepción-Chile, 5, 215-224.
- 14) Galvaoy, L. (1987) Cadmio. O.M.S. Serie Vigilancia, Metep, México.
- 15) Garnham, G.W. (1997). Biosorbent for Metal Ions. The use of Algae as metal biosorbents, Taylor & Francis Ltd, Great Britain. ISBN: 07484 0431, 7, 11-37.
- 16) Geoffrey, M. (1990). Biosorption. *Chemistry and Industry*, 15, 421-426.
- 17) Geoffrey, M. y White, Ch. (1990). Biosorption of radionuclides by fungal biomass. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 49, 331-343.
- 18) Hammaini, A. (1992). Bioadsorción de metales pesados por lodos activados Tesis de Maestría. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas, 3-5.
- 19) Harris C. (1992). Análisis químico Cuantitativo. (3ª. Ed) (p.p. 364 y 407) México: Grupo editorial Iberoamérica.
- 20) Kapoor, A. y Viraraghavan, T. (1998). Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: effect of pretreatment. *Bioresource technology*, 63, 109-113.
- 21) Karanjakar, A. M. y Scott J.A. (1992). Repeated cadmium biosorption by regenerated *Enterobacter aerogenes* biofilm attached to activated carbon. *Biotechnology Letters*, 14(8), 737-740.
- 22) Karanjakar, A. M. y Scott, J.A. (1995) Adsorption isotherms and diffusion coefficients for metals biosorbed by biofilm coated granular activated carbon. *Biotechnology Letters*, 17(11), 1267-1270.
- 23) Kuyucak, N. y Volesky, B. (1988). Recovery of cobalt by new biosorbent. *CIM Metallurgy*, 5(2), 95-99.

- 24) Lazar, I., Velea, I. y Voicu, A. (1995). Biosorption of some metallic ions from industrial effluents using fungal trains and bacterial exopolysaccharides. *Biohydrometallurgical Processing, University of Chile*, 2, 229-235.
- 25) Macaskie, I. (1990). An Immobilized cell bioprocess for the removal of heavy metals from aqueous flows. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 49, 357-379.
- 26) Medina, E. (1996). Cadmio: Aspectos Ambientales, toxicológicos y Normativos (pp. 13-15). México. U.N.A.M.
- 27) Modak, J.M. y Natarajan, K.A. (1995). Biosorption of metals using nonliving biomass. *Minerals and Metallurgical Processing*, 12(4), 189-196.
- 28) Modak, J.M. y Natarajan, K.A. (1995). Biosorption of metals using nonliving biomass - A review. *Minerals and Metallurgical Processing*, 11, 189-196.
- 29) Modak, J.M., Natarajan, K.A. y Saha B. (1996). Biosorption of copper and zinc using waste *Aspergillus niger* biomass. *Minerals and Metallurgical Processing*, May, 52-57.
- 30) Mondragón, M.L. (1989). Evaluación de los efectos provocados por metales pesados (Cd y Zn), en los géneros *Fraxinos sp.* (fresno) y *Eucalipto sp.* (eucalipto), así como en las propiedades del suelo, bajo condiciones de invernadero durante el periodo, Nov. 1985 a Oct. de 1986. México. U.N.A.M.
- 31) MOPU, Dirección General del Medio Ambiente. (1993). Los residuos tóxicos y peligrosos (Capítulo 9). S.L. Madrid: Artes Gráficas Sarges.
- 32) Ramelow, U.S., Ramelow, G.J. y Tong, C. (1994). Evaluation of polymeric supports immobilizing biomass to prepare sorbent materials for metals. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* (56), 175-191.
- 33) Rossi, G. (1990). *Biohydrometallurgy* (Chapter 6: Biosorption) (583-582). New York: MacGraw-Hill. ISBN: 3-89028-781.
- 34) Sánchez, A. (1985). Estudio del proceso de bioadsorción de cinc y cobre con biomasa procedente de la fanerógama marina *Cymodocea nodosa*. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas. U.C.M.
- 35) Sepúlveda, H. (1998). Tratamiento de Aguas industriales Caso EPCCA. México: COPARMEX, 1-9.
- 36) Stoker, S., Seager, S., (1981). *Química Ambiental: Contaminación del aire y del agua* (259-298). España: Ed. Blume Ecológica.