



CENTRO DE INVESTIGACIONES BIOLÓGICAS
DEL NOROESTE, S.C.

Programa de Estudios de Posgrado

**FACTIBILIDAD DEL USO DE UN SISTEMA DE
FLUJO CONTINUO PARA LA REMOCIÓN DE
IONES DE CADMIO Y COBRE DE SOLUCIONES
ACUOSAS UTILIZANDO EL ALGA *Sargassum
sinicola.***

TESIS

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

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

P r e s e n t a

Mónica Patrón Prado

La Paz, B.C.S. Octubre, 2012

ACTA DE LIBERACIÓN DE TESIS

En la Ciudad de La Paz, B. C. S., siendo las 14:00 horas del día 12 del Mes de octubre del 2012, se procedió por los abajo firmantes, miembros de la Comisión Revisora de Tesis avalada por la Dirección de Estudios de Posgrado del Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S. C., a liberar la Tesis de Grado titulada:

"Factibilidad del uso de un sistema de flujo continuo para la remoción de iones de cadmio y cobre de soluciones acuosas utilizando el alga *Sargassum sinicola*"

Presentada por el alumno:

Mónica Patrón Prado

Aspirante al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS EN EL USO, MANEJO Y PRESERVACION DE LOS RECURSOS NATURALES CON ORIENTACION EN Biología Marina

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

LA COMISION REVISORA



DRA. LÍA MÉNDEZ RODRÍGUEZ
CO-DIRECTORA DE TESIS



DRA. ELISA SERVIERE ZARAGOZA
CO-DIRECTORA DE TESIS



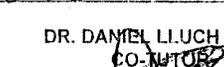
DRA. TANIA ZÉNTENO SAVIN
CO-TUTOR



DRA. MARGARITA CASAS VALDEZ
CO-TUTOR



DR. DANIEL LLUCH COTA
CO-TUTOR




DRA. ELISA SERVIERE ZARAGOZA,
DIRECTORA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CONFORMACIÓN DE COMITÉS

COMITÉ TUTORIAL

Dra. Lía C. Méndez Rodríguez	Co-Directora	CIBNOR
Dra. Elisa Serviere Zaragoza	Co-Directora	CIBNOR
Dr. Daniel Lluch Belda	Co-Tutor	CIBNOR
Dra. Tania Zenteno Savín	Co-Tutora	CIBNOR
Dra. Margarita Casas Valdez	Co-Tutora	CICIMAR

COMITÉ REVISOR DE TESIS

Dra. Lía C. Méndez Rodríguez	CIBNOR
Dra. Elisa Serviere Zaragoza	CIBNOR
Dr. Daniel Lluch Belda	CIBNOR
Dra. Tania Zenteno Savín	CIBNOR
Dra. Margarita Casas Valdez	CICIMAR

JURADO DE EXÁMEN DE GRADO

Dra. Lía C. Méndez Rodríguez	CIBNOR
Dra. Elisa Serviere Zaragoza	CIBNOR
Dr. Daniel Lluch Belda	CIBNOR
Dra. Tania Zenteno Savín	CIBNOR
Dra. Margarita Casas Valdez	CICIMAR
Dr. Renato A. Mendoza Salgado (Suplente)	CIBNOR
Dra. Lucía Ocampo Victoria (Suplente)	CIBNOR

RESUMEN

Entre los contaminantes que son descargados a ríos y mares provenientes de diversas industrias sin el debido control ambiental se encuentran el cadmio (Cd^{2+}) y el cobre (Cu^{2+}). Estos son elementos que frecuentemente se encuentran presentes por arriba de lo que establecen las normas oficiales. Por este motivo, se ha evaluado el uso de diversos sistemas para la remoción de estos metales del ecosistema, utilizando bacterias, hongos, algas y plantas, que tienen la capacidad de asimilar metales ya sea activamente (bioacumulación) y/o pasivamente (biosorción). Las especies de algas café del género *Sargassum* destacan de entre otros organismos por poseer una alta capacidad de remoción de metales así como por la rapidez con la que llevan a cabo el proceso de remoción. Este género presenta grandes biomásas en el Golfo de California, presentado tan solo en la bahía de La Paz, B.C.S. una biomasa cosechable de alrededor de 18000 ton húmedas anualmente. En este trabajo se evaluó la factibilidad del uso de *Sargassum sinicola* en un sistema de flujo continuo para la remoción de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} . Con este propósito se realizó la caracterización de la biomasa, que incluyó la determinación de la concentración de Cd^{2+} y Cu^{2+} , contenido de alginatos y de ácidos carboxílicos en las algas *S. sinicola* y *S. lapazeanum* en el medio natural. En las algas estudiadas la concentración de Cd^{2+} y Cu^{2+} varía en relación a la localidad y fecha. Por ejemplo, en el caso de *S. lapazeanum* y *S. sinicola* de Califin en 2009 se encontró una concentración de Cd^{2+} dentro del rango reportado para algas en zonas de surgencia. El contenido de alginato en *S. lapazeanum* y *S. sinicola* fue 12.733 ± 0.131 y 19.166 ± 0.152 %, mientras que la concentración de ácidos carboxílicos fue 2.665 ± 0.073 y 2.403 ± 0.038 mmol g^{-1} , respectivamente. Se realizaron experimentos para determinar la capacidad máxima de remoción de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} por las algas en un sistema batch y para establecer las condiciones óptimas para obtener la máxima remoción de los metales por *Sargassum sinicola* en un sistema de columna de flujo continuo. Los resultados indican que en un sistema batch *S. lapazeanum* y *S. sinicola* logran remover hasta 71.2 y 62.4 mg g^{-1} de Cd^{2+} , así como 62.53 y 49.62 mg g^{-1} de Cu^{2+} , respectivamente. Los experimentos realizados en el sistema de columna de flujo continuo mostraron que en condiciones de flujo de 10 mL min^{-1} y densidad de empaque de 150 g L^{-1} , *S. sinicola* logra remover hasta 98.21 ± 0.18 y 62.39 ± 1.91 mg g^{-1} de Cd^{2+} y Cu^{2+} , cuando la concentración inicial de estos metales es de 35 y 200 mg L^{-1} , respectivamente. El ajuste de los datos de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} en columna al modelo de Langmuir muestran que la remoción de estos iones es un 34% y 20%, respectivamente, que es mayor a la estimada en el sistema batch. Adicionalmente se realizó el ajuste de los modelos de Thomas, de Yan, de Chu y de Bohart – Adams a las curvas de ruptura experimentales, encontrando que a pesar de que el modelo de Thomas subestima el punto de ruptura del sistema, este modelo puede ser utilizado como una herramienta simple para la predicción del desempeño de *S. sinicola* en un sistema de flujo continuo.

ABSTRACT

Cadmium (Cd^{2+}) and copper (Cu^{2+}) are pollutants that are discharged into rivers and seas from various industries without proper environmental controls. These are elements that are often present above the official standards. Therefore various systems for the removal of these metals from the ecosystem have been evaluated, in which bacteria, fungi, algae and plants have been used because their ability to assimilate metals, either actively (bioaccumulation) and / or passively (biosorption). The brown algae of the genus *Sargassum* stand out among others because its high metal removal capability as well as the speed with which the removal process is conducted. This genus has large biomass in the Gulf of California, harvestable biomass of *Sargassum* species in the Bay of La Paz, B.C.S. raise to about 18000 wet tons annually. This study aims to evaluate the overall feasibility of using *Sargassum sinicola* in a continuous flow system for the removal of ions Cd^{2+} and Cu^{2+} . The characterization of biomass was performed, including the determination of the concentration of Cd^{2+} , Cu^{2+} , carboxylic acid and alginates content of algae *S. lapazeanum* and *S. sinicola* in the wild. The algae *S. lapazeanum* and *S. sinicola*, used as experimental material in this work, showed concentrations of Cd^{2+} and Cu^{2+} within the range reported for algae growing in upwelling zones. The alginate content on *S. lapazeanum* and *S. sinicola* was 1273 ± 0.13 and $19.17 \pm 0.15\%$ while the concentration of carboxylic acid was 2.665 ± 0.073 and $2.40 \pm 0.04 \text{ mmol g}^{-1}$, respectively. Experiments were conducted to determine the maximum removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} by *Sargassum sinicola* in a batch system and in a continuous system to establish the optimum conditions for maximum removal of these ions. The results indicate that in a batch system *S. lapazeanum* and *S. sinicola* remove 71.2 and 62.4 mg g^{-1} of Cd^{2+} , and 62.53 and 49.62 mg g^{-1} of Cu^{2+} , respectively. Experiments performed in the continuous system showed that under flow conditions of 10 mL min^{-1} and packing density of 150 g L^{-1} , *S. sinicola* reach 98.21 ± 0.18 and $62.39 \pm 1.91 \text{ mg g}^{-1}$ of Cd^{2+} and Cu^{2+} removal, when the initial concentration of these metals is 35 and 200 mg L^{-1} , respectively. The experimental data of Cd^{2+} and Cu^{2+} removal from the continuous system were fit to the Langmuir model, showing that the removal of these ions is 34% and 20% respectively higher in this system than in the batch system. Additionally the adjustment of experimental data to the Thomas, Yan, Chu and Bohart Adams models was made. It was found that although the Thomas model underestimates the breakpoint, this model can be used as a simple tool for predicting the performance *S. sinicola* in a continuous flow system.

A mi familia

Agradecimientos

Mi agradecimiento a los técnicos del CIBNOR, Baudilio Acosta Vargas, Alejandra Mazariegos Villareal, Orlando Lugo Lugo, Monsalvo Spencer Pablo, Lilia Isabel Ibarra Martínez, Claudia Jannette Pérez Estrada y Jorge Cobos Anaya por su valioso apoyo y acertadas sugerencias; así como a Dora L. Arvizu Higuera y Sonia Rodríguez Astudillo del CICIMAR-IPN por su ayuda. Al grupo de estrés oxidativo, especialmente a Norma Olimpia Olguín Monroy por su invaluable apoyo y amistad. Al grupo del laboratorio de Macroalgas por su valioso y oportuno apoyo y amistad que me brindaron, especialmente a Pablo Hernández Almaraz, Tonatiuh Chávez Sánchez, M. Magaly Gómez Valdez. Al grupo de Fisicoquímica de aguas Naturales de la Universidad de la Coruña, especialmente al Dr. Pablo Lodeiro Fernández por su invaluable ayuda. Al CIBNOR por brindarme esta oportunidad de desarrollo académico y personal. Al CONACyT por la beca (27408, registro 48477) que me permitió realizar estos estudios, así como al proyecto CB-2012-01-17937 (CONACyT 179327) por el financiamiento de este trabajo.

Gracias a todos los que de una forma u otra han contribuido a la culminación de este trabajo y especialmente a los miembros de mi comité de tesis, por su gran apoyo y acertada guía.

ÍNDICE

Introducción	1
Antecedentes	5
Fundamentos de los matemáticos aplicados a la biosorción	15
Sistema estático	15
Sistema continuo	16
Modelo matemático aproximado	20
Modelo matemático basado en la teoría cinética	20
Organismo de estudio	22
<i>Sargassum lapazeanum</i>	22
<i>Sargassum sinicola</i>	23
Justificación	26
Hipótesis	26
Objetivo general	26
Objetivos particulares	27
Metodología	28
Bahía de la Paz	28
Concentración de Cd^{2+} y Cu^{2+} en <i>S. sinicola</i> y especies asociadas en distintos sitios del noreste de la Bahía de la Paz	31
Concentración de alginatos en las algas <i>S. lapazeanum</i> y <i>S. sinicola</i>	31
Determinación de grupos carboxilos presentes en las algas <i>S. lapazeanum</i> y <i>S. sinicola</i>	33
Capacidad máxima de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} de las algas <i>S. lapazeanum</i> y <i>S. sinicola</i> en un sistema batch	36
Evaluación de la remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} en un sistema de flujo continuo: flujo de la solución, concentración inicial del metal a remover y densidad de empaclado.	38
Preparación de la biomasa.	38
Procedimiento general de los experimentos	38
Efecto de diferentes condiciones de flujo en la eficiencia de remoción de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} por el alga <i>S. Sinicola</i>	39
Efecto de la concentración inicial de Cd^{2+} y Cu^{2+} en la remoción de estos iones por el alga <i>S. sinicola</i>	40
Efecto de la densidad de empaque del alga <i>S. sinicola</i> en la columna sobre la remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} por el sistema	40
Resultados	42
Concentración de Cd^{2+} y Cu^{2+} en <i>S. sinicola</i> y especies asociadas en distintos sitios del noreste de la Bahía de la Paz	42
Concentración de alginatos en las algas <i>S. lapazeanum</i> y <i>S. sinicola</i>	44
Determinación de grupos carboxilos presentes en las algas <i>S. lapazeanum</i> y <i>S. sinicola</i>	44
Capacidad máxima de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} de las algas <i>S. lapazeanum</i> y <i>S. sinicola</i> en un sistema batch	45

Efecto de diferentes condiciones de flujo en la eficiencia de remoción de iones de Cd ²⁺ por el alga <i>S. sinicola</i>	47
Efecto de la concentración inicial de Cd ²⁺ en la remoción de estos iones por el alga <i>S. sinicola</i>	50
Efecto de la densidad de empaque del alga <i>S. sinicola</i> en la columna sobre la remoción de Cd ²⁺ por el sistema	53
Efecto de diferentes condiciones de flujo en la eficiencia de remoción de iones de Cu ²⁺ por el alga <i>S. sinicola</i>	56
Efecto de la concentración inicial Cu ²⁺ en la remoción de estos iones por el alga <i>S. sinicola</i>	60
Efecto de la densidad de empaque del alga <i>S. sinicola</i> en la columna sobre la remoción de Cu ²⁺ por el sistema	63
Capacidad de remoción máxima de cd ²⁺ y cu ²⁺ en sistema de flujo continuo	65
Discusión	67
Concentración de Cd ²⁺ y Cu ²⁺ en <i>S. sinicola</i> y especies asociadas en distintos sitios del noreste de la Bahía de la Paz	67
Capacidad máxima de remoción de Cd ²⁺ y Cu ²⁺ de las algas <i>S. lapazeanum</i> y <i>S. sinicola</i> en un sistema batch	69
Evaluación de la remoción de cd ²⁺ y cu ²⁺ en un sistema de flujo continuo: flujo de la solución, concentración inicial del metal a remover y densidad de empaclado.	72
Conclusiones	77
Referencias	78

LISTA DE FIGURAS

Figura No.	Descripción	Pág.
1	Modelo hipotético de la organización bioquímica de la pared celular de las algas café. Tomado de Gurvan <i>et al.</i> (2010).	8
2	Estructura de la celulosa. (a) Monómero de glucosa. (b) Enlaces β -1,4-O-glucosídico entre monómeros de glucosa. Tomado de Percival y McDowell (1967)	8
3	Arreglo de las fibras de celulosa. Tomado de Wikipedia, aportación de Laghi (2007)	9
4	Unidad estructural del fucoidan. Tomado de Jiao <i>et al.</i> (2011).	10
5	Estructura del alginato: (a) monómeros del alginato (M Vs. G); (b) forma polimérica del alginato; (c) secuencias de la cadena del polímero de alginato (Smidsrod y Draget, 1996)	11
6	Representación esquemática de la gelificación inducida del alginato por calcio, de acuerdo a el modelo de "caja de huevo" ("egg-box", Christensen <i>et al.</i> , 1990)	12
7	Isotermas de Langmuir. Donde q = cantidad de metal removido, b = constante de afinidad y Q_{max} = capacidad máxima de remoción del metal. Modificado de Volesky (2004)	15
8	Curva de ruptura típica para filtros de lecho fijo. C_i = concentración inicial; C_{ef} = concentración final; C_R = concentración de ruptura; ZTM = zona de transferencia de masa. (Modificado de Taty – Costodes <i>et al.</i> (2005))	18
9	Fronda de <i>Sargassum lapazeanum</i> : 1) sujetador, 2) estípites, 3) filoides, 4) receptáculos 5) vesículas y 6) porción que constituye la longitud total de la fronda. Tomado de Rivera (2003).	23
10	Esquema de un ejemplar de <i>S. sinicola</i> . Tomado de Sánchez – Rodríguez (1995).	24
11	Localización de los sitios de colecta: 1) Tarabillas, 2) Saladito, 3) San Juan de la Costa, 4) Piedras Coloradas, 5) Sauzoso y 6) Califin. Modificado de Méndez <i>et al.</i> (2006)	30
12	Sistema de remoción de metal por <i>Sargassum sinicola</i> en flujo continuo.	39
13	Curvas de valoración potenciométrica: A) <i>S. sinicola</i> y B) <i>S. lapazeanum</i> .	44
14	Isoterma de remoción de Cd^{2+} . Las líneas muestran los datos calculados a partir del modelo de Langmuir, <i>S. sinicola</i> (línea continua) y <i>S. lapazeanum</i> (línea punteada).	45
15	Isoterma de remoción de Cu^{2+} . Las líneas muestran los datos calculados a partir del modelo de Langmuir, <i>S. sinicola</i> (línea continua) y <i>S. lapazeanum</i> (línea punteada).	46
16	Cantidad de alga requerida para reducir la concentración final a 1 mg L^{-1} como función de la concentración inicial de Cd^{2+} en la solución.	46

17	Cantidad de alga requerida para reducir la concentración final a 1 mg L ⁻¹ como función de la concentración inicial de Cu ²⁺ en la solución.	47
18	A) Curvas de remoción de Cd ²⁺ por <i>Sargassum sinicola</i> empacada en columna bajo diferentes condiciones de flujo: (◆) 20 mL min ⁻¹ , (□) 10 mL min ⁻¹ , (Δ) 5 mL min ⁻¹ . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Biomasa=150 g L ⁻¹ ; Concentración inicial = 50 mg L ⁻¹ ; pH= 4.5	48
19	A) Curvas de remoción de Cd ²⁺ por <i>Sargassum sinicola</i> empacada en un sistema de flujo continuo bajo diferente concentración inicial: (◆) 50 mg mL ⁻¹ , (□) 35 mg mL ⁻¹ , (Δ) 10 mg mL ⁻¹ . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Biomasa=150 g L ⁻¹ ; Flujo= 10 mL min ⁻¹ ; pH = 4.5.	51
20	A) Curvas de remoción de Cd ²⁺ por <i>Sargassum sinicola</i> empacada en un sistema de flujo continuo al incrementarse la densidad de empaque: (◆) 100 g L ⁻¹ , (□) 150 g L ⁻¹ , (Δ) 200 g L ⁻¹ . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Flujo= 10 mL min ⁻¹ ; Concentración inicial = 50 mg L ⁻¹ ; pH = 4.5	54
21	A) Curvas de remoción de Cu ²⁺ por <i>Sargassum sinicola</i> empacada en columna bajo diferentes condiciones de flujo. B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Biomasa= 150 g L ⁻¹ ; Concentración inicial = 50 mg L ⁻¹ ; pH = 5.4	57
22	A) Comparación de curvas de remoción de Cu ²⁺ por <i>Sargassum sinicola</i> empacada en un sistema de flujo continuo bajo diferente concentración inicial: (○) 200 mg mL ⁻¹ , (◆) 150 mg mL ⁻¹ , (□) 100 mg mL ⁻¹ , (Δ) 50 mg mL ⁻¹ . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Biomasa =150 g L ⁻¹ ; Flujo = 10 mL min ⁻¹ ; pH = 5.4	60
23	A) Curvas de remoción de Cu ²⁺ por <i>Sargassum sinicola</i> empacada en un sistema de flujo continuo al incrementarse la densidad de empaque: (◆) 100 g L ⁻¹ , (□) 150 g L ⁻¹ , (Δ) 200 g L ⁻¹ . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Flujo= 10 mL min ⁻¹ ; Concentración inicial = 200 mg L ⁻¹ ; pH= 5.4	63
24	Isoterma de remoción de Cd ²⁺ (●) y Cu ²⁺ (□) en sistema continuo. Las líneas muestran los datos calculados a partir del modelo de Langmuir.	66

LISTA DE TABLAS

Tabla No.	Encabezado	Pág.
I	Capacidad de remoción de varios biosorbentes.	5
II	Concentración de Cd^{2+} y Cu^{2+} (mg kg^{-1}) en especies de <i>Sargassum</i> en la zona de San Juan de la Costa en 2009.	42
III	Concentración de Cd^{2+} (mg kg^{-1}) en algas en la zona de San Juan de la Costa en 2010.	43
IV	Concentración de Cu^{2+} (mg kg^{-1}) en algas en la zona de San Juan de la Costa en 2010.	43
V	Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de <i>Sargassum sinicola</i> al remover iones de Cd^{2+} bajo diferentes flujos.	49
VI	Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cd^{2+} por <i>Sargassum sinicola</i> bajo diferentes condiciones de flujo.	50
VII	Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de <i>Sargassum sinicola</i> al remover iones de Cd^{2+} bajo diferentes concentraciones iniciales.	52
VIII	Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cd^{2+} por <i>Sargassum sinicola</i> bajo diferentes concentraciones iniciales.	53
IX	Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de <i>Sargassum sinicola</i> al remover iones de Cd^{2+} bajo diferentes densidades de empaque.	55
X	Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cd^{2+} por <i>Sargassum sinicola</i> bajo diferentes densidades de empaque.	56
XI	Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de <i>Sargassum sinicola</i> al remover iones de Cu^{2+} bajo diferentes flujos.	58
XII	Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cu^{2+} por <i>Sargassum sinicola</i> bajo diferentes condiciones de flujo.	59
XIII	Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de <i>Sargassum sinicola</i> al remover iones de Cu^{2+} bajo diferentes concentraciones iniciales.	61
XIV	Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cu^{2+} por <i>Sargassum sinicola</i> bajo diferentes concentraciones iniciales.	62
XV	Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de <i>Sargassum sinicola</i> al remover iones de Cu^{2+} bajo diferentes densidades de empaque.	64
XVI	Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cu^{2+} por	65

XVII	<i>Sargassum sinicola</i> bajo diferentes densidades de empaque. Capacidad máxima de remoción de Cd ²⁺ y Cu ²⁺ (Q_{max}) reportada para algunas algas.	70
XVIII	Comparación de la capacidad de remoción de Cu ²⁺ por diferentes biosorbentes empacadas en columna.	74

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación No.	Descripción	Pág.
1	Modelo de Langmuir	16
2	Modelo de Chu	20
3	Modelo de Thomas	20
4	Modelo de Bohart – Adams	20
5	Modelo de Bohart – Adams para concentraciones bajas	21
6	Modelo de Yan	21
7	Constante de equilibrio ácido	33
8	Relación entre pH y pK_a	33
9	Ecuación de Henderson – Hasselbach	33
10	Ecuación de Katchalsky	34
11	Relación lineal entre pH y pK_a	34
12	Ecuación de balance de materia en el punto de equilibrio	34
13	Ecuación de balance de materia en la sorción de iones metálicos	36
14	Ecuación de Hashim y Chu	37
15	Integral de la curva de ruptura	41

GLOSARIO

Absorción es el paso de sustancias a través de la membrana celular, o tejidos especializados, del medio externo al medio interno (intracelular o extracelular) de un organismo vivo.

Adsorción es la incorporación de sustancias gaseosas, vapores o cuerpos disueltos en la superficie externa de un sólido o un líquido.

Bioacumulación es el aumento de la concentración de una sustancia, con el paso del tiempo, en un organismo expuesto a partir de fuentes tanto bióticas (otros organismos) como abióticas (suelo, aire y agua).

Biomasa es la masa de células producidas por una población de organismos.

Biosorbente es la biomasa que posee la propiedad de fijar y concentrar iones (como metales traza) u otras moléculas

Biosorción es la propiedad de ciertas biomoléculas para fijar y concentrar iones (como metales traza) u otras moléculas de soluciones acuosas.

Intercambio iónico es la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales.

Sorbente es aquel material que posee la propiedad de fijar y concentrar iones (como metales traza) u otras moléculas de soluciones acuosas.

Sorción es la retención de una sustancia por otra cuando están en contacto; incluye las operaciones de absorción, adsorción, intercambio iónico y diálisis.

INTRODUCCIÓN

La continua descarga de relaves mineros a cuerpos de agua es aún un problema a nivel mundial en espera de solución (Vieira y Volesky, 2000). Diversos metales pesados bajo su forma iónica son descargados a ríos y mares provenientes de la industria metal – mecánica, curtiembre, fotográfica, de baterías y metalúrgica sin el debido control ambiental, sobrepasando en muchos casos los valores máximos permisibles por legislaciones internacionales (Rubio *et al.*, 1996).

A diferencia de los pesticidas y otros compuestos tóxicos que pueden degradarse biológicamente, los metales pesados no pueden ser eliminados y permanecen en los suelos o sedimentos, de donde se liberan lentamente al agua (Rai *et al.*, 1981; Erlich, 1990). Entre estos contaminantes, el cadmio (Cd^{2+}) y cobre (Cu^{2+}) son elementos presentes, en muchas ocasiones, por arriba de lo que establecen las normas oficiales (Terry y Stone, 2002). En México la norma ecológica oficial NOM-ECOL-1993-001 impone un límite de concentración de $0.2 \text{ mg Cd}^{2+}\text{L}^{-1}$ y $4 \text{ mg Cu}^{2+}\text{L}^{-1}$ en agua para su uso en diferentes actividades.

El Cd^{2+} es un contaminante tóxico para plantas y animales. En los animales, la exposición a bajas concentraciones de este metal puede causar daño renal (Friberg 1984), e inclusive algunos estudios epidemiológicos lo han asociado con algunas formas de cáncer en humanos (Terry y Stone, 2002). El Cd^{2+} puede encontrarse en zonas costeras próximas a industrias y minas, donde es factible que sus concentraciones se eleven por arriba de sus niveles normales (cerca de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) hasta algunos microgramos por litro (Golberg *et al.*, 1971; Riley y Taylor, 1972). Los fertilizantes son una fuente importante de este elemento al encontrarse naturalmente asociado a la fosforita (Mann y Ritchie, 1995). Uno de los depósitos más grandes de fosforita se encuentra en la península de Baja California (Riley, 1989), por lo que existe un aporte natural de este material hacia los cuerpos de agua costeros debido a los deslaves provocados por las lluvias; aunado a ello la explotación minera de la fosforita ha incrementado la concentración de Cd^{2+} en los sedimentos y organismos de la Bahía de la Paz (Méndez *et al.*, 1998; Serrano – Velis, 2005; Méndez *et al.*, 2006).

El Cu^{2+} en altas concentraciones es tóxico para las células microbianas (Liu y

Thiele, 1997; Palmiter, 1998), así como para ciertas algas (Rai *et al.*, 1981), hongos (Avery *et al.*, 1996) e incluso animales (Owen, 1981). Este elemento se utiliza como fungicida en cultivos agrícolas, y en ocasiones se utiliza en acuicultura como sulfato de cobre que es un alguicida empleado ocasionalmente antes de la siembra de los organismos en estanques (Acosta, 2002). Shumilin *et al.* (2000) reportan altas concentraciones de cobre en los sedimentos costeros cercanos al distrito minero de Santa Rosalía, Baja California Sur.

Los efectos de Cd^{2+} y Cu^{2+} sobre el funcionamiento de los ecosistemas varían considerablemente y son de importancia económica y de salud pública (Cañizares – Villanueva, 2000), por ello es necesario retirarlos de los ecosistemas. Aunque existen diferentes tecnologías para remover a los metales pesados de efluentes contaminados, son ineficientes o costosas si se trata de efluentes con concentraciones bajas de metales ($1 - 100 \text{ mg L}^{-1}$) o cuando se requiere disminuir la concentración del metal a concentraciones muy bajas. Recientemente, los sistemas biológicos han sido considerados atractivos para la remoción de metales de efluentes contaminados. Para este fin se ha evaluado el uso de diferentes grupos como bacterias (Strandberg *et al.*, 1981; Scott y Karanjkar, 1992; Sag y Kutsal, 1995; Chang *et al.*, 1997), hongos (Tobin *et al.*, 1984; Huang *et al.*, 1991; Matheickal *et al.*, 1991; Fourest *et al.*, 1994; Matheickal y Yu, 1997), levaduras (Huang *et al.*, 1990; Volesky *et al.*, 1993; Matheickal y Yu, 1996), algas dulceacuícolas (Crist *et al.*, 1981; Ozer *et al.*, 1994), microalgas (Harris y Ramelow, 1990; Zhou *et al.*, 1998), algas marinas (Holan *et al.*, 1993; Chong y Volesky, 1995; Fourest y Volesky, 1996; Matheickal y Yu, 1996; Matheickal *et al.*, 1997) y otros (Freer *et al.*, 1989; Deshkar *et al.*, 1990; Schneider *et al.*, 1995). En éstos, la asimilación del metal puede efectuarse activamente (bioacumulación) y/o pasivamente (biosorción). Este último es más eficiente dado que la asimilación activa requiere de la adición de nutrientes que frecuentemente causa el incremento de la demanda biológica y/o química de oxígeno en el afluente, dificultando el mantenimiento de la población microbiana o algal debido a la toxicidad del metal y otros factores ambientales desfavorables.

El éxito final de estos estudios, sin embargo, radica en el desarrollo de ingeniería de sistemas que empleen la biomasa en el tratamiento de grandes cantidades de agua contaminada en un flujo continuo. Por este motivo, se han recomendado los sistemas

dinámicos, como reactores con agitación y de lecho fluidizado (White y Gadd, 1990). Sin embargo, los sistemas que requieren agitación, demandan una gran cantidad de energía y los sistemas de lecho fluidizado además requieren grandes flujos para mantener las partículas del biosorbente en suspensión (Muraleedharan *et al.*, 1991). Como alternativa, se ha optado por el uso de columnas de lecho fijo, que permiten la operación en flujo continuo y los ciclos de reactivación, de manera similar a la forma en que operan las columnas de intercambio iónico (Donghee *et al.*, 2006). Después de la saturación de la columna, el biosorbente puede ser reactivado utilizando una solución eficiente para su lavado. Esta reactivación de la columna genera volúmenes pequeños de soluciones con altas concentraciones de metal, lo que hace posible que los metales puedan ser recuperados mediante procesos convencionales (Kratochvil y Volesky, 1998b). Adicionalmente, las columnas empacadas ofrecen varias ventajas: son simples de operar, el proceso es de alto rendimiento, y son fáciles de escalar (Pakshirajan y Swaminathan, 2008).

Diferentes tipos de biomasa empacadas en sistemas de columna han sido utilizadas para la eliminación de iones metálicos en solución acuosa. Entre ellos se encuentran: turba (Trujillo, 1991), hongos (Fourest *et al.*, 1994), quitosano (Jha *et al.*, 1988) y algas (Volesky y Prasetyo, 1994; Spinti *et al.*, 1995; Matheickal y Yu, 1996; Aksu y Kutsal, 1998). Los más empleados son las algas café, que muestran capacidades de remoción de metales pesados mucho más altas que las del carbón activado y la zeolita natural, y son comparables a las capacidades de remoción de las resinas de intercambio iónico sintéticas (Matheickal *et al.*, 1997; Kratochvil y Volesky, 1998b; Chu y Hashim, 2001; Da Silva *et al.*, 2002; Cossich *et al.*, 2004; Alhakawati y Banks, 2004; Vijayaraghavan *et al.*, 2005). Aunado a lo anterior, Kratochvil y Volesky (1998a) sugieren que la reactivación del material biosorbente, da lugar a ciclos de remoción - reactivación de la biomasa, con lo que se aumenta la vida útil del material biosorbente.

Algunas especies del género *Sargassum* han sido identificadas como materiales biosorbentes muy eficientes y disponibles en grandes cantidades (Kuyucak y Volesky, 1988). En las costas de la Península de Baja California, la especie *S. sinicola* ha sido descrita como un recurso aprovechable (Sánchez – Rodríguez y Cervantes – Duarte, 1999; Núñez – López y Casas – Valdez, 1997; Casas – Valdez *et al.*, 2006, 2009), factible de

explotación a tanto por presentar una abundancia considerable, como por su contenido de compuestos químicos de valor comercial (Sánchez – Rodríguez, 1995). En particular, para *S. sinicola* su biomasa ha sido calculada en 9000 g m⁻² en Isla Magdalena y de 6800 g m⁻² en Isla Margarita (Sánchez – Rodríguez, 1995). En la Bahía de La Paz es factible cosechar una biomasa del orden de 18,000 toneladas de esta alga en primavera (Hernández – Carmona *et al.*, 1990).

Se ha demostrado que *S. sinicola*, en un sistema estático (batch), remueve iones de Cd²⁺ y Cu²⁺ presentes en agua marina (Patrón – Prado, 2005), donde la remoción de Cd²⁺ es inversamente proporcional a la salinidad, mientras que este parámetro no afecta significativamente la remoción de Cu²⁺. Sin embargo, se desconoce la efectividad de dicha remoción en soluciones con características similares a las de los efluentes industriales. Tampoco se conoce la capacidad de remoción del alga en un sistema continuo así como las variables físico-químicas que la afectan. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la factibilidad del uso del alga *S. sinicola* para la remoción de Cd²⁺ y Cu²⁺. Para ello, se comparó la capacidad de remoción de estos iones metálicos por las especies de *Sargassum* presentes en la Bahía de La Paz, *S. sinicola* y *S. lapazeanum*, en un sistema estático (batch). También se determinó la capacidad de remoción de estos mismos iones metálicos por *S. sinicola* en un sistema de flujo continuo bajo distintas condiciones de velocidad, concentración inicial del metal y densidad de empaque; así como el ajuste de los modelos matemáticos comúnmente utilizados para describir el proceso de remoción. Adicionalmente, se da información sobre la concentración de Cd²⁺ y Cu²⁺ en *S. sinicola* y otras especies de algas en sitios con diferentes niveles de exposición a estos metales.

ANTECEDENTES

En la última década, la biosorción ha surgido como potencial solución ante la contaminación latente por metales pesados. La biomasa de bacterias, hongos, algas y plantas ha sido utilizada con éxito en la eliminación de metales tóxicos y de alta ley de soluciones acuosas (Tabla I), algunas de ellas han mostrado mayores capacidades de remoción de metales que algunas resinas comerciales. Dichos biosorbentes son de bajo costo, ambientalmente benignos y exhiben cierta selectividad por los metales traza ante las demás especies iónicas.

Tabla I. Capacidad de remoción de varios biosorbentes.

ESPECIE	METAL	REMOCIÓN (%)	TIEMPO REMOCIÓN	REFERENCIA
BACTERIAS				
<i>Arthrobacter</i> sp. D9	Cd	22	48 h	Roane y Pepper 2000
<i>Bacillus</i> sp. H9	Cd	36	48 h	Roane <i>et al.</i> 2001
<i>Enterobacter cloacae</i>	Cd	86	24 h	Haq <i>et al.</i> 1999
<i>Klebsiella</i> sp. CMBL-Cd1	Cd	87	24 h	Haq <i>et al.</i> 1999
<i>P. aeruginosa</i> PU21(Rip 64)	Cu	75	48 h	Chang <i>et al.</i> 1997
<i>P. aeruginosa</i> PU21(Rip 64)	Pb	80	48 h	Chang <i>et al.</i> 1997
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Cu	25	15 min	Boyer <i>et al.</i> 1998
HONGOS				
<i>Aspergillus niger</i>	Ni	98	4 d	Magyarosy <i>et al.</i> 2002
<i>Aspergillus niger</i>	Cu	19-57	7 d	Dursun <i>et al.</i> 2003
<i>Aspergillus niger</i>	Cr	21-36	7 d	Dursun <i>et al.</i> 2003
<i>Aspergillus niger</i>	Pb	13-88	7 d	Dursun <i>et al.</i> 2003
<i>Aspergillus terreus</i>	Cd	70	13 d	Massaccesi <i>et al.</i> 2002
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	Cd	63	13 d	Massaccesi <i>et al.</i> 2002
<i>Fusarium oxysporum</i>	Cd	63	13 d	Massaccesi <i>et al.</i> 2002
<i>Mucor rouxii</i>	Pb	90	7 h	Yan y Viraraghavan 2000
<i>Mucor rouxii</i>	Ni	40	7 h	Yan y Viraraghavan 2000
<i>Mucor rouxii</i>	Cd	50	7 h	Yan y Viraraghavan 2000
<i>Mucor rouxii</i>	Zn	25	7 h	Yan y Viraraghavan 2000
<i>Taloromyces helicus</i>	Cd	70	13 h	Massaccesi <i>et al.</i> 2002
<i>Neurospora crassa</i>	Co	90	24 h	Karna <i>et al.</i> 1996

Continúa en la siguiente página

Continuación de la página anterior

ESPECIE	METAL	REMOCIÓN (%)	TIEMPO REMOCIÓN	REFERENCIA
LEVADURAS				
<i>Candida</i> sp.	Ni	44 -71	5 – 15 d	Donmez y Aksu 2001
<i>Candida</i> sp.	Cu	5 – 68	8 – 13 d	Donmez y Aksu 2001
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cu	13 – 74	4 d	Donmez y Aksu 1999
<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	Cu	11 – 25	4 d	Donmez y Aksu 1999
ALGAS DULCEACUÍCOLAS				
<i>Oscillatoria limnetica</i>	Cu	37	1 h	Tien 2002
<i>Oscillatoria limnetica</i>	Cd	43	1 h	Tien 2002
<i>Oscillatoria limnetica</i>	Pb	78	1 h	Tien 2002
<i>Anabaena spiroides</i>	Cu	61	1 h	Tien 2002
<i>Anabaena spiroides</i>	Cd	40	1 h	Tien 2002
<i>Anabaena spiroides</i>	Pb	57	1 h	Tien 2002
MICROALGAS				
<i>Chlorella</i> sp. NKG16014	Cd	48.7	14 d	Matsunaga <i>et al.</i> 1999
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cu	80	1 h	Tien 2002
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cd	35	1h	Tien 2002
<i>Chlorella vulgaris</i>	Pb	88	1h	Tien 2002
<i>Chlorella vulgaris</i>	Ni	33 -41		Wong <i>et al.</i> 2000
<i>Eudorina elegans</i>	Cu	24	1h	Tien 2002
<i>Eudorina elegans</i>	Pb	78	1h	Tien 2002
<i>Eudorina elegans</i>	Cd	63	1h	Tien 2002
<i>Spirulina platensis</i>	Cu	71	18 min	Zhou <i>et al.</i> 1998
<i>Dunaliella</i> sp.	Cr ⁶⁺	53.6	75 h	Donmez y Aksu 2002
ALGAS MARINAS				
VERDES				
<i>Ulva lactuca</i>	Pb	96	3h	Jalali <i>et al.</i> 2002
<i>Cladophora glomerata</i>	Pb	90	3h	Jalali <i>et al.</i> 2002
CAFÉ				
<i>Fucus spiralis</i>	Cd	76.6	1 h	Cordero <i>et al.</i> 2004
<i>Sargassum bacularia</i>	Cd	99	40 min	Hashim y Chu 2004
<i>Sargassum hystrix</i>	Pb	94	3 h	Jalali <i>et al.</i> 2002
<i>Sargassum natans</i>	Pb	93	3 h	Jalali <i>et al.</i> 2002
<i>Padina pavonia</i>	Pb	96	3h	Jalali <i>et al.</i> 2002

Continúa en la siguiente página

Continuación de la página anterior

ESPECIE	METAL	REMOCIÓN (%)	TIEMPO REMOCIÓN	REFERENCIA
<i>Padina</i> sp.	Cu	90	45 min	Kaewasarn 2002
<i>Ecklonia maxima</i>	Cd	97	24 h	Williams <i>et al.</i> 1998
<i>Ecklonia maxima</i>	Ni	97	24 h	Williams <i>et al.</i> 1998
ROJAS				
<i>Gracilaria corticata</i>	Pb	98.5	3 h	Jalali <i>et al.</i> 2002
<i>Gracilaria canaliculata</i>	Pb	98.1	3 h	Jalali <i>et al.</i> 2002
<i>Polysiphonia violacea</i>	Pb	93	3 h	Jalali <i>et al.</i> 2002
OTROS				
Alfalfa	Cu	94.8	1.67 h	Gardea – Torresdey <i>et al.</i> 1998
Alfalfa	Ni	89.6	1.67 h	Gardea – Torresdey <i>et al.</i> 1998
Alfalfa	Pb	96.1	1.67 h	Gardea – Torresdey <i>et al.</i> 1998
Huesos de aceitunas	Cu	60	2.5 h	Veglio <i>et al.</i> 2003
<i>Nypa fruticans</i>	Pb	55.6	1 h	Wankasi <i>et al.</i> 2006
<i>Nypa fruticans</i>	Cu	92.2	1 h	Wankasi <i>et al.</i> 2006
Fibras de la palma de aceite	Pb	45	1 h	Abia y Asuquo 2006
Fibras de la palma de aceite	Ni	70	1 h	Abia y Asuquo 2006
<i>Zea mays</i> (hojas secas)	Cd	94.65	1.67 h	Adesola – Babarinde <i>et al.</i> 2008
Salvado de trigo	Cd	87.15	2 h	Singh <i>et al.</i> 2006
Plumas de pollo	Cu	89	1.3 h	Al-Ashed <i>et al.</i> 2002
Plumas de pollo	Zn	55.6	1.3 h	Al-Ashed <i>et al.</i> 2002

Entre estos organismos, las algas marinas destacan por su capacidad de remover iones metálicos de efluentes, así como por la velocidad de la remoción (Davis *et al.*, 2003). Particularmente, las algas café muestran una afinidad especial por los iones divalentes y específicamente por metales como el Pb, Hg, Cr, Cu y Cd, lo que resulta especialmente importante, ya que estos metales se consideran contaminantes tóxicos, debido a las altas cantidades descargadas al medio ambiente y a la elevada toxicidad que presentan algunas de sus formas químicas (Davis *et al.*, 2003; Cossich *et al.* 2002; Herrero *et al.* 2005; Wang y Chen, 2009).

Los iones metálicos pueden ser asimilados activamente, mediante actividad enzimática, y pasivamente por las algas; Algunos metales traza, como Pb y Sr, pueden ser adsorbidos pasivamente por polisacáridos cargados en la célula y la matriz

intracelular (Morris y Bale, 1975; Eide *et al.*, 1980). La pared celular de las algas café presenta una matriz fibrosa con espacios intracelulares ricos en polisacáridos sulfatados, grupos hidroxilos y carboxílicos que favorecen la formación de complejos con los iones metálicos (Kloareg y Quatrano, 1988). La mezcla única de polisacáridos, principalmente alginato y fucoïdan, es la principal causa de la excelente habilidad de biosorción de las algas café (Volesky, 1990).

La pared de las algas café está compuesta de celulosa, ácido alginico y el polisacárido fucoïdan (Fig. 1). Estos compuestos dan resistencia y flexibilidad al alga, ya que forman geles en la matriz intercelular, ayudándoles a resistir las tensiones provocadas por las olas y las corrientes marinas (Kloareg y Quatrano, 1988).

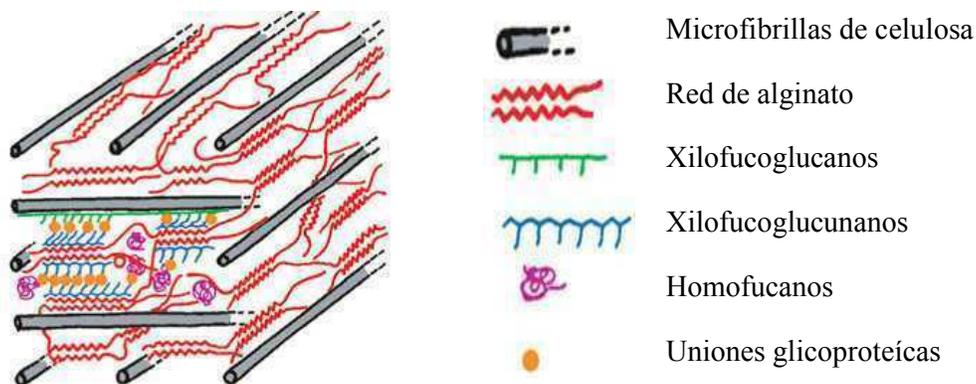


Figura 1. Modelo hipotético de la organización bioquímica de la pared celular de las algas café. Tomado de Gurvan *et al.* (2010).

Los polisacáridos estructurales más abundantes de la pared celular de las algas café son los siguientes:

Celulosa

La celulosa es un polisacárido compuesto exclusivamente de moléculas de glucosa, es rígido, insoluble en agua. La celulosa se forma por la unión de moléculas de β -glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico (Fig. 2).

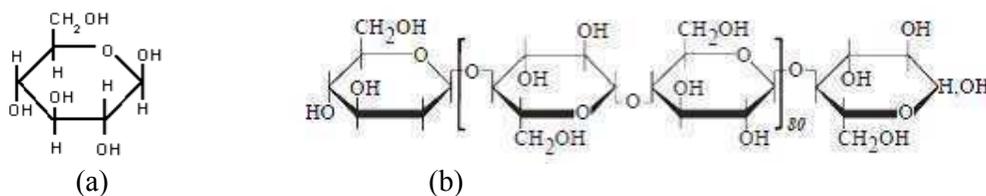


Figura 2. Estructura de la celulosa. (a) Monómero de glucosa. (b) Enlaces β -1,4-O-glucosídico entre monómeros de glucosa. Tomado de Percival y McDowell (1967).

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que originando fibras compactas y hace que sea insoluble en agua (Fig. 3).

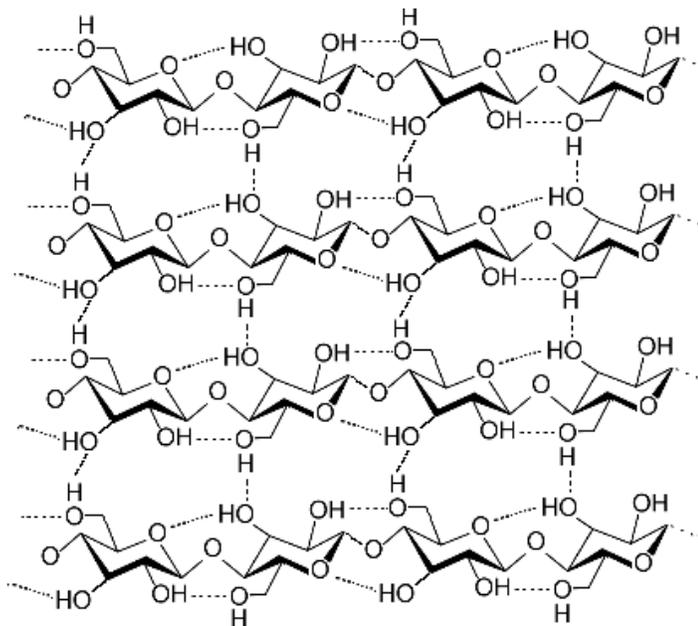


Figura 3. Arreglo de las fibras de celulosa. (Tomado de Wikipedia, aportación de Laghi, 2007)

Fucoidan

El fucoidan es una clase única de polisacáridos altamente sulfatados (Chevolot *et al.*, 1999) que se encuentra en la matriz extracelular de las algas café y en algunos animales marinos. Este polisacárido es miembro de una familia de homo- y heteropolisacáridos principalmente constituidos por residuos de L- fucosa unidos mediante enlaces α -1-3 y α -1-4. También se pueden encontrar residuos de D-galactosa, D-manosa, D-xilosa, L-ramosa, ácido D-Gulurónico y grupos acetil, como parte del fucoidan (Fig. 4). El fucoidan de la mayoría de las algas presenta un contenido de fucosa de 34-44% (Kloareg *et al.*, 1986), aproximadamente un 26% de sulfato y puede contener también menores proporciones de galactosa, manosa, xilosa y ácidos urónicos (Duarte *et al.*, 2001; Nishino *et al.*, 1994).

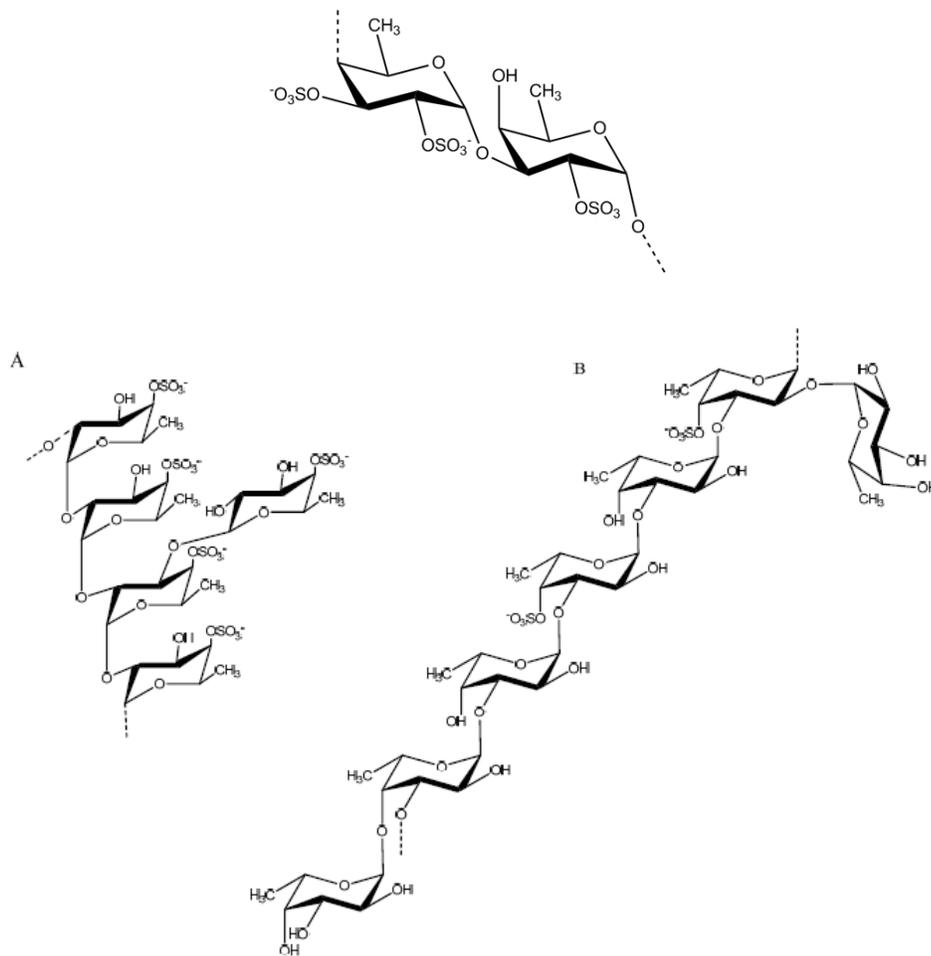


Figura 4. Unidad estructural del fucoidan. Extraído de *Fucus vesiculosus*. Tomado de Jiao *et al.* (2011).

Alginato

El alginato es el nombre genérico que se le da a las sales del ácido algínico, este se encuentra en todas las algas café (Percival y McDowell, 1967), tanto en la matriz de la pared celular como en el mucilago del material intracelular (Chapman y Chapman, 1980). Su función es la de dar resistencia a la vez que flexibilidad a toda la estructura vegetal. El ácido algínico se encuentra principalmente como una sal mixta formada con calcio (Ca^{2+}) y otros cationes, como magnesio (Mg^{2+}), potasio y sodio (McHugh, 1987). Las sales del ácido algínico con iones monovalentes (metales alcalinos y amonio) son solubles, mientras que aquellas conteniendo iones metálicos polivalentes (excepto Mg^{2+}) junto con la forma ácida, son insolubles (Percival y McDowell, 1967).

El ácido alginico, el cual es un polisacárido constituido por un polímero lineal, está basado en dos unidades monoméricas, ácido β -D-manurónico (M) y α -L-gulurónico (G), unidas por enlaces 1,4 (Smidsrod y Draget, 1996). Los monómeros M y G se encuentran dispuestos en arreglos irregulares dentro del polímero (Fig. 5). Estos residuos se encuentran generalmente formando bloques de secuencias MM, MG, unidos por enlaces glicosídicos β (1-4) y bloques de secuencias GG, GM, unidos por enlaces glicosídicos α (1-4) (Haug *et al.*, 1966).

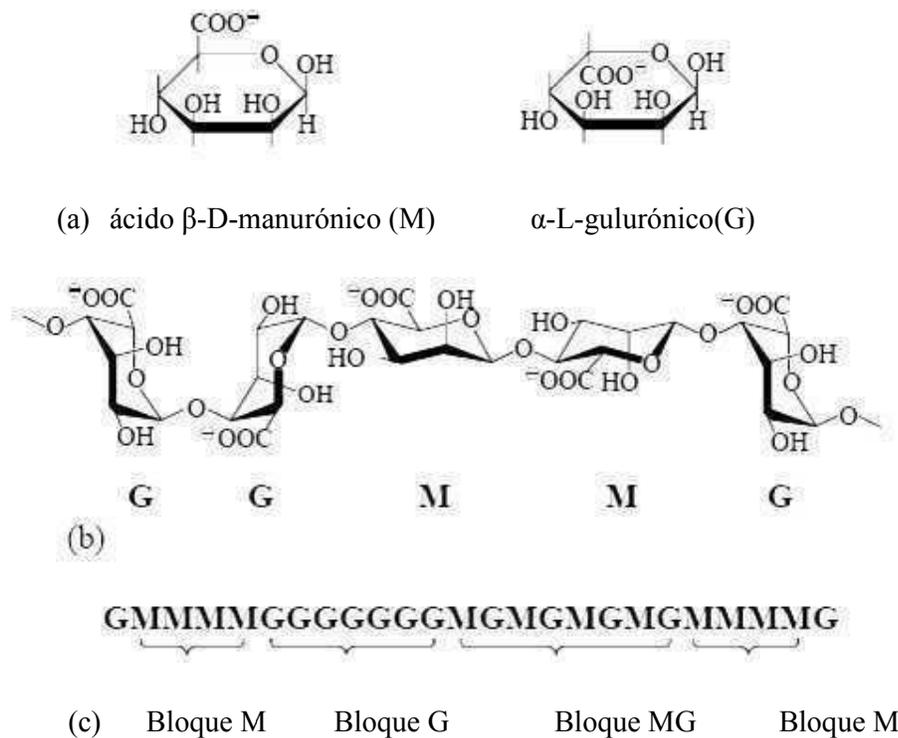


Figura 5. Estructura del alginato: (a) monómeros del alginato (M Vs. G); (b) forma polimérica del alginato; (c) secuencias de la cadena del polímero de alginato, (Smidsrod and Draget, 1996).

Las secuencias de bloques MM y GG despliegan diferentes estructuras y sus proporciones en el alginato determinan las propiedades físicas y reactividad del polisacárido (Haug *et al.*, 1967). Las regiones de bloques MM corresponden a cadenas lineales, mientras que los bloques GG presentan una estructura de bucle. Cuando dos cadenas de bloques GG se alinean lado a lado resulta un hueco en forma de diamante, que tiene la dimensión ideal para acomodar en su interior un ion Ca^{2+} , formándose una

estructura dimérica. Este modelo llamado “caja de huevos” (*egg-box model*) fue propuesto por Grant en 1973, para explicar las propiedades gelificantes de los alginatos al reaccionar con iones de Ca^{2+} y se basa en la formación de una unidad dimérica entre los iones de Ca^{2+} y las cadenas del polímero en forma de bucles (regiones de bloques GG). La estructura tridimensional de las cadenas ricas en ácidos gulurónicos genera distancias entre los grupos carboxilo e hidroxilos que permiten un alto grado de coordinación de iones calcio, formándose la estructura mostrada en la figura 6. Esta diferencia es clave en la conformación molecular entre los dos bloques homopoliméricos dado que es la responsable de la afinidad de los alginatos por los metales traza (Davis *et al.*, 2003).

Este modelo, generalmente aceptado, requiere el mecanismo de unión cooperativa de dos o más cadenas. La cadena plegada de unidades de ácido gulurónico del alginato sódico se muestra como una estructura bidimensional similar a una caja de huevos de cartón arrugado con intersticios en los cuales se sitúan y coordinan los iones Ca^{2+} (Fig. 6). El modelo puede extenderse a tres dimensiones. Mientras el Ca^{2+} ayuda a mantener las moléculas juntas, su naturaleza polimérica y su agregación unen al Ca^{2+} más firmemente; esto ha sido denominado "enlace cooperativo". La estructura de las cadenas de ácido gulurónico determina una distancia entre los grupos carboxilo e hidroxilo lo que permite un alto grado de coordinación del Ca^{2+} (McHugh, 1987).

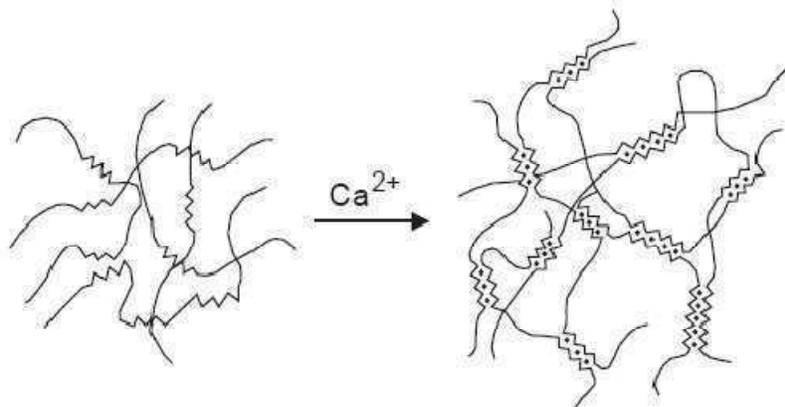


Figura 6. Representación esquemática de la gelificación inducida del alginato por calcio, de acuerdo al modelo de "caja de huevo" (“egg-box”, Christensen *et al.*, 1990).

La estructura del alginato está relacionada con su biosíntesis, inicialmente es producido como polimanuronato, el homopolímero de bloques M, para posteriormente

ser epimerizado para formar el copolímero binario (Larsen, 1981). Una o varias epimerasas actúan a nivel del polímero de manera que controlan el cambio enzimático de unidades M a G en ciertas regiones de la cadena. Sin embargo, el mecanismo de las reacciones enzimáticas depende de diferentes factores (Larsen, 1981). La transformación de unidades M a G, se incrementa conforme el tejido de la planta es mayor, y por tanto tendrá más y más largas regiones de bloques G (Onsoyen, 1989).

Los grupos carboxilos de los alginatos han sido identificados como los principales sitios de unión de los metales. Otros grupos funcionales negativamente cargados, como los grupos sulfonato del fucoídano también contribuyen a la remoción de metales traza (Crist *et al.*, 1990; Fourest y Volesky, 1996). Se ha demostrado que el intercambio iónico es el mecanismo dominante, y aproximadamente dos protones son liberados al unirse un ión metálico divalente (Naja y Volesky, 2006). A pesar de que el ácido algínico puede constituir entre el 10% y el 40% del peso seco del alga en su estado natural, la cantidad de éste no permanece constante, ya que experimenta variaciones estacionales, las cuales pueden diferir de un lugar a otro debido a que están relacionadas con diversos factores como son la exposición al oleaje, las corrientes, nutrientes, estado de desarrollo, profundidades y temperatura. Esto último es, al parecer, de mayor importancia ya que los alginatos son elaborados como un producto del metabolismo (Percival y McDowell, 1967). Aunque los productos derivados de las algas café han demostrado ser buenos biosorbentes, los alginatos son los que presentan la mayor capacidad de remoción; sin embargo, el elevado costo de las fibras de alginato hacen impráctico su uso en escala industrial (Stirk y Staden, 2000). De entre las algas café estudiadas, las especies del género *Sargassum* se han identificado como biosorbentes eficientes disponibles en grandes cantidades (Volesky y Kuyucak, 1988; Schiewer y Volesky, 1999). Antunes *et al.* (2003) encontraron que la biomasa seca de *Sargassum* sp. puede remover hasta 166 mg de Cu^{2+} por gramo de alga, mientras que Davis *et al.* (2000) reportaron para *Sargassum vulgare* una capacidad de adsorción de 89 mg de Cu^{2+} por gramo de alga. El alga seca *Sargassum sinicola* ha demostrado tener potencial para la remoción de Cu^{2+} y Cd^{2+} en sistemas de agua marina cuando se han empleado sistemas estáticos (sin flujo). El 98% de la remoción del metal se lleva a cabo en 75 min (Patrón-Prado, 2005).

Debido a las ventajas que presentan los sistemas de columna, varios investigadores han utilizado diferentes modelos matemáticos para estudiar diferentes tipos de biomasa capaces de remover metales traza y describir su desempeño. Todos estos modelos matemáticos se originaron principalmente de la investigación de la absorción del carbón activado, el intercambio iónico y las aplicaciones de cromatografía (Donghee *et al.*, 2006).

En el modelo propuesto por Kratochvil *et al.* (1997) se estimaron tres parámetros: el coeficiente de transferencia de masa en la fase estacionaria, el coeficiente de dispersión axial, y la porosidad del biosorbente y, a pesar de ello, no se obtuvo una descripción satisfactoria para todos los casos presentados. El modelo propuesto por Matos *et al.* (1998) considera a la transferencia de masa en la membrana como el principal mecanismo y hace caso omiso de la contribución del coeficiente de difusión. Sin embargo, los experimentos no se llevaron a cabo con diferentes tasas de flujo para verificar el efecto de la dispersión axial. Cossich *et al.* (2004) desarrollaron un modelo que funcionó adecuadamente para describir el proceso de la remoción de Cr por *Sargassum* sp. en el que consideraron que se trata de un sistema isobárico e isotérmico, las propiedades físicas del biosorbente son constantes, se lleva a cabo una adsorción superficial y la dispersión axial es despreciable.

Aunque estos modelos matemáticos son útiles para una comprensión fundamental de la dinámica de los sistemas de columnas, su utilidad práctica es bastante limitada debido a los complicados métodos de solución. La simplificación de los modelos es deseable, sobre todo, si se desea desarrollar un instrumento práctico que logre capturar cuantitativamente los efectos de las principales variables del sistema sobre la dinámica de la columna y de esta manera facilitar la transferencia de esta nueva tecnología hacia la industria. De ahí que en el presente trabajo, se buscará el modelo matemático que logre describir el proceso de la remoción de los iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} por el alga *S. sinicola*.

FUNDAMENTOS DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS A LA BIOSORCIÓN

SISTEMA ESTÁTICO

La isoterma de adsorción de Langmuir ha sido utilizada para cuantificar y contrastar el desempeño de diferentes biosorbentes. Sin embargo, este modelo fue originalmente desarrollado para describir la adsorción de la fase gas-sólido del carbón activado. Su uso se extendió para describir empíricamente las relaciones de equilibrio entre una fase líquida y una fase sólida (Davis *et al.*, 2003). Este modelo considera que la unión de los iones metálicos al alga es debida principalmente a fuerzas físicas (por ejemplo fuerzas electrostáticas o de Van-der Waals), e implícitamente se asume que todos los sitios de unión poseen igual afinidad por el metal (Langmuir, 1918).

De acuerdo a la teoría de la isoterma de Langmuir se requiere (1) que el número de las especies metálicas a adsorber no excedan el total de sitios de la superficie y (2) que todos los sitios de la superficie tengan la misma energía o igual afinidad por el metal (en la figura 7 se muestran dos típicas isotermas de adsorción de Langmuir). La última de estas condiciones no se cumple en el caso de la biosorción, ya que en el sistema puede haber varios tipos de grupos funcionales que presenten diferente afinidad por el elemento químico que se encuentre en la solución de que se trate.

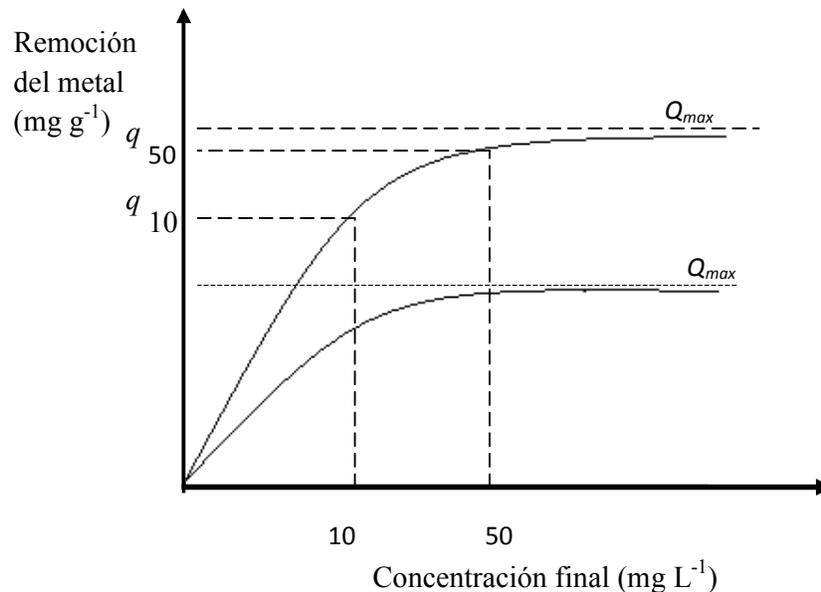


Figura. 7.- Isotermas de Langmuir. Donde q = cantidad de metal removido, b = constante de afinidad y Q_{max} = capacidad máxima de remoción del metal. Modificado de Volesky (2004).

A pesar de esto, la estequiometría uno a uno se ajusta a las observaciones experimentales, demostrándose que el intercambio iónico es el mecanismo dominante en el proceso de la biosorción, y aproximadamente dos protones son liberados al unirse un ión metálico divalente (Davis *et al.*, 2003). Con base en este hecho, la ecuación de Langmuir es usada frecuentemente para ajustar los datos experimentales. La forma usualmente aplicada en este caso es:

$$q = \frac{Q_{max}bC_f}{1+bC_f} \quad (1)$$

Donde q es la cantidad de metal removido por la biomasa en miligramos por gramo, b es la constante de afinidad, C_f es la concentración final del metal en miligramos por litro, y Q_{max} es la capacidad máxima de remoción del metal por la biomasa en miligramos por gramo.

En este contexto, b no es realmente la constante de adsorción de Langmuir, sino un simple parámetro que se ajusta, ya que como se indicó antes, el sistema no cumple con los supuestos del modelo. El parámetro, sin embargo, resulta útil como una medida de la afinidad o la eficiencia de diferentes biomásas. Los valores altos de b reflejan una pendiente inicial abrupta de una isoterma de biosorción e indica una alta afinidad por el metal. En términos de implementación, los biosorbentes más deseables son los que poseen los mayores Q_{max} y valores altos de b .

SISTEMA CONTINUO

El desempeño de una columna se mide generalmente en términos de su productividad, la cual puede ser definida como la masa de metal recuperado (ó removido) por unidad de volumen del sorbente, la velocidad de la solución y del tiempo de funcionamiento del sistema. En los sistemas de adsorción en columna, la concentración del metal en la fase líquida y en la fase sólida varía tanto en el espacio como en el tiempo, por lo que el modelado del sistema es complejo.

El concepto de curva de ruptura describe el funcionamiento de las columnas de biosorción al igual que las columnas de carbón activado, resinas de intercambio iónico y zeolitas. La curva de ruptura muestra el comportamiento de una columna desde el punto de vista de la cantidad de metal que es posible retener y se expresa en términos de una

concentración normalizada definida como el cociente de las concentraciones de metal en el líquido a la salida y a la entrada de la columna (C_{ef}/C_i), en función del tiempo o del volumen del efluente, para una altura de lecho fija (Figura 8). El tiempo de operación y la forma de la curva son características importantes para determinar la respuesta de una columna de biosorción.

Una curva de ruptura típica es la que se muestra en la figura 8 y representa la relación entre las concentraciones de ion metálico a la salida y a la entrada de la columna en relación al tiempo o al volumen circulado. La zona de transferencia de materia (ZTM) es la superficie del lecho en la que ocurre la sorción. El fluido entra en la columna y circula a través de un lecho que no contiene soluto de forma que, cuando entra en contacto con el sorbente, el soluto es rápidamente retenido durante el primer contacto. Este fluido abandona la columna prácticamente libre de iones metálicos.

En una curva de lecho fijo se forman normalmente tres zonas:

Zona de equilibrio, en la cercanía de la entrada del líquido en el adsorbente, se ha alcanzado la cantidad adsorbida de equilibrio; no se adsorbe más y la concentración del soluto permanece constante y está en equilibrio con la cantidad adsorbida.

Zona de adsorción, en esa zona se desarrolla la adsorción. La concentración del soluto desciende de C_i a cero y la cantidad adsorbida dentro de la zona aumenta hasta el valor de saturación. El tamaño de la zona de adsorción está determinada esencialmente por la velocidad de adsorción.

Zona libre de soluto, la tercera zona se forma entre la zona de adsorción y la salida de la columna. Aquí hay prácticamente sólo adsorbente no cargado de soluto.

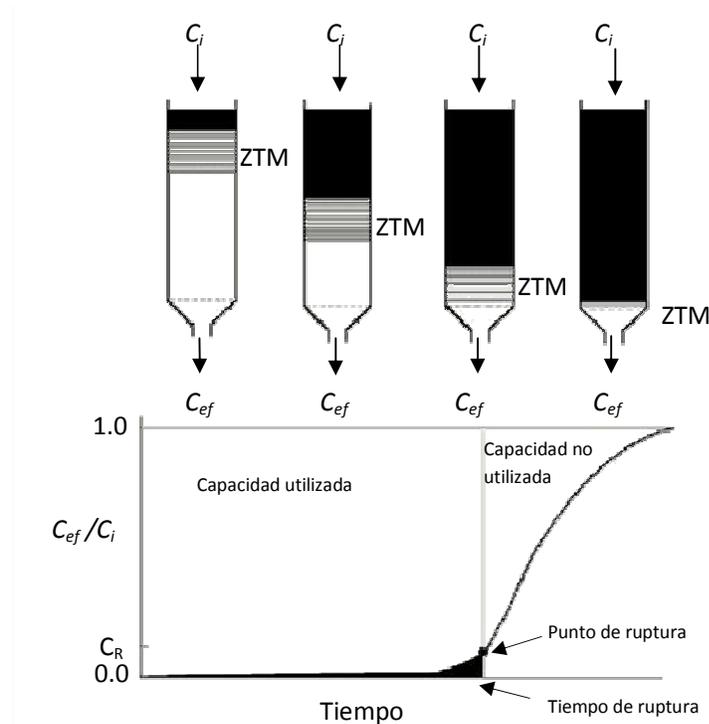


Figura 8. Curva de ruptura típica para filtros de lecho fijo. C_i = concentración inicial; C_{ef} = concentración final; C_R = concentración de ruptura; ZTM = zona de transferencia de masa. Modificado de Taty – Costodes *et al.* (2005)

Cuando el volumen del fluido comienza a atravesar la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de materia que varía desde el 0% de la concentración inicial (correspondiente al sorbente sin soluto) hasta el 100% de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). De esta forma, cuando el metal ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en el fluido que abandona la columna.

En el momento en que la concentración de metal en el efluente alcanza un determinado valor, generalmente relacionado con el límite de descarga permitido para ese metal, se llega al llamado punto de ruptura (t_r) que permite determinar el volumen de efluente tratado. A partir de este punto, la grafica muestra la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna lo que corresponde con la llamada curva de ruptura.

Para la descripción de curvas de lecho fijo son necesarios varios parámetros, los cuales son definidos dependiendo el modelo usado. En general, son parámetros que caracterizan las condiciones de equilibrio, la altura de la columna, el tiempo de contacto

y el transporte de masa. Hay dos tiempos que deben ser observados de manera particular; son el tiempo de ruptura (tiempo de retención) y el tiempo de saturación.

La forma particular que toma la curva depende tanto del tipo de equilibrio del sistema del que se trate, como de los mecanismos de transporte involucrados. La predicción del comportamiento real de la curva de ruptura permite diseñar columnas para lograr cierto grado de recuperación, estimar las pérdidas y determinar el tiempo de ruptura de cada ciclo, así como estimar dimensiones y arreglos de los equipos para la fase de adsorción.

Existen diferentes métodos para predecir la forma de la curva de ruptura entre los cuales se encuentran:

1. Los métodos aproximados.
2. Los métodos basados en la teoría de platos.
3. Los métodos basados en la teoría cinética.
4. Los métodos basados en la teoría de equilibrio.

Los últimos dos métodos están basados en las relaciones de equilibrio y balance de masa, mientras que dos primeros métodos no lo están. Esta variedad de métodos se debe principalmente al grado de dificultad que presentan las expresiones matemáticas de las curvas de ruptura.

MODELO MATEMÁTICO APROXIMADO

El modelo propuesto por Chu (2004) para predecir el comportamiento de la curva de ruptura de una columna de biosorción es:

$$\frac{C_{ef}}{C_i} = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{t - t_0}{\sqrt{2} \sigma t_0} \right) \right) \quad (2)$$

Donde $\operatorname{erf}[x]$ es la función de error de x , t es el tiempo de residencia de la columna, t_0 es el tiempo al cual la concentración de la solución a la salida del sistema es la mitad de la concentración de la solución de entrada, y σ representa la desviación estándar, la cual es una medida de la inclinación de la curva de ruptura. Tanto σ como t_0 pueden ser estimados mediante el ajuste de la ecuación a los datos experimentales.

Los mecanismos que influyen la forma de la curva de ruptura pueden ser deducidas de las relaciones entre σ^2 , la velocidad superficial (v) y la longitud de la columna de la siguiente manera: Equilibrio, $\sigma^2 \propto L^{-1}$; Cinética de adsorción, $\sigma^2 \propto v L^{-1}$; Transferencia de masa, $\sigma^2 \propto v^{1/2} L^{-1}$; Dispersión, $\sigma^2 \propto v L^{-1}$, y Difusión, $\sigma^2 \propto L^{-1} v$.

Esta es una ecuación realmente simple de aplicar, pero no explica claramente los mecanismos de la remoción y no se logra determinar cuál de los parámetros tiene más peso sobre la variación observada en la forma de la curva de ruptura.

MODELO MATEMÁTICO BASADO EN LA TEORÍA CINÉTICA

Otro de los modelos más utilizados es el modelo de Thomas (1944), este es uno de los modelos más generales para describir el comportamiento del proceso de biosorción en continuo. La expresión matemática de este modelo es la siguiente:

$$\frac{C_{ef}}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}}{F} \left(QS - \frac{C_i V_{ef}}{1000} \right)\right)} \quad (3)$$

Siendo K_{th} la constante de velocidad de Thomas en $\text{mL h}^{-1} \text{mg}^{-1}$, Q la máxima cantidad de metal retenida en el sorbente en mg g^{-1} , V_{ef} el volumen total del efluente, F el flujo de la solución que atraviesa la columna y S son los gramos de biomasa que se ha empacado en la columna.

El modelo de Bohart – Adams es también ampliamente usado para la predicción de las curvas de ruptura de diversos biosorbentes. Su forma matemática es:

$$\frac{C_{ef}}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\left(\frac{N_0 K_D}{V}\right) - K C_i t\right)} \quad (4)$$

Donde N_0 es la capacidad de sorción de la cama (mg L^{-1}), K es la constante de velocidad de remoción ($\text{L mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), V es la velocidad lineal, calculada mediante la división del flujo (F) entre el área de una sección transversal de la columna (cm h^{-1}), y D es la altura de la columna (cm).

Sin embargo, esta ecuación no se ajusta adecuadamente a los datos experimentales cuando la concentración del metal en la salida del sistema (C_{ef}) es muy baja, por lo que para superar este problema se propuso la modificación de esta ecuación de manera que cuando C_{ef} sea menor a 0.15 veces la concentración del metal en la solución de entrada (C_i), se puede aplicar la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{ef}}{C_i} = \frac{1}{\exp\left(\left(\frac{N_0KD}{V}\right) - KC_it\right)} \quad (5)$$

Por otra parte, Yan *et al.* (2001) aplicaron algunas simplificaciones al modelo de Bohart – Adams, con lo que la ecuación requiere menos variables para realizar el ajuste a los datos experimentales. La ecuación propuesta por estos investigadores es:

$$\frac{C_{ef}}{C_i} = \frac{1}{1 + \left(\left(\frac{C_i F}{Q S}\right)t\right)^a} \quad (6)$$

Donde a es un parámetro empírico que decide la pendiente de la curva obtenida mediante el análisis de regresión.

ORGANISMO DE ESTUDIO

El género *Sargassum* pertenece, de acuerdo a Setchell y Gardner (1924), Trainor (1978) y Lee (1980) a la siguiente clasificación:

División	Chromophyta
Clase	Phaeophyceae
Orden	Fucales
Familia	Sargassaceae
Género	<i>Sargassum</i>

Dentro de las algas, *Sargassum* es uno de los géneros más complejos en morfología y desarrollo anatómico dentro de las algas (Dawson, 1966; Bold y Winne, 1978). Es un alga parda y su color varía desde café claro hasta café oscuro (Norris, 1975). Presenta el pigmento carotenoide llamado fucoxantina, el cual da el color característico a estas plantas y enmascara a otros pigmentos, como las clorofilas a y c, carotenos y violaxantina (Bold y Winne, 1978). Algunas de sus especies crecen adheridas al sustrato desde la zona litoral media hasta la sublitoral.

El alga *Sargassum* spp. es muy abundante en el Golfo de California. En Bahía de La Paz, Bahía Concepción y desde Mulege hasta San Luis Gonzaga se estimaron 180 000 toneladas cosechables, de las cuales más del 70% lo constituye *S. sinicola* y específicamente en la Bahía de La Paz el 70% de los mantos de *Sargassum* están constituidos por *S. sinicola* y el 30% por *S. lapazeanum*; lo que hace de éste un recurso potencial susceptible de un aprovechamiento sustentable, ya que hasta la fecha no se explota comercialmente (Casas – Valdez, 2009).

Sargassum lapazeanum

Esta especie presenta una base de fijación parenquimatosa con forma de disco plano, talo de color café amarillento de 60 cm de longitud en promedio, estipe cilíndrico liso, de donde salen ramificaciones laterales dispuestas de manera alterna (Fig. 9). En esta especie, los filoides carecen de nervadura central, en promedio de 1 cm de largo y 0.6 cm de ancho, asimétricos anchos en la parte media, con pedúnculos cortos de márgenes dentados y criptostomas abundantes y conspicuos (2 – 12) distribuidos de manera irregular. *S. lapazeanum* presenta aerocistos elipsoidales de 0.4 mm de diámetro en promedio, algunos con remanentes foliales que forman crestas. Los receptáculos en esta especie son dentados y ramificados dicotómicamente (de 2 a 4 veces), cilíndricos y

reticulados en ambos sexos, los anteridiales son de diámetro pequeño y las ramificaciones son más abiertas que en los oogoniales (Dawson, 1944).



Figura 9. Fronda de *Sargassum lapazeanum*: 1) sujetador, 2) estípite, 3) filoides, 4) receptáculos 5) vesículas y 6) porción que constituye la longitud total de la fronda. Tomado de Rivera (2003).

Sargassum sinicola

La especie *S. sinicola* (Fig. 10) presenta estipe macroscópico corto y cilíndrico de aproximadamente cinco a seis centímetros de altura, del cual se emiten hasta diez ramificaciones primarias, que a su vez desarrollan ramificaciones secundarias más cortas (Critchley, 1983).

S. sinicola se adhiere al sustrato por medio de una estructura de fijación ruda e irregular con protuberancias parecidas a rizomas. En ramificaciones primarias y secundarias se desarrollan filoides lanceolados con márgenes cerrado-dentados, tienen nervadura central con cryptostomas conspicuos y dispersos. Generalmente desarrolla en las axilas de los filoides, vesículas esféricas, llamadas aerocistos, que funcionan como

estructuras de flotación y que en la época del mayor crecimiento, aumentan numéricamente.

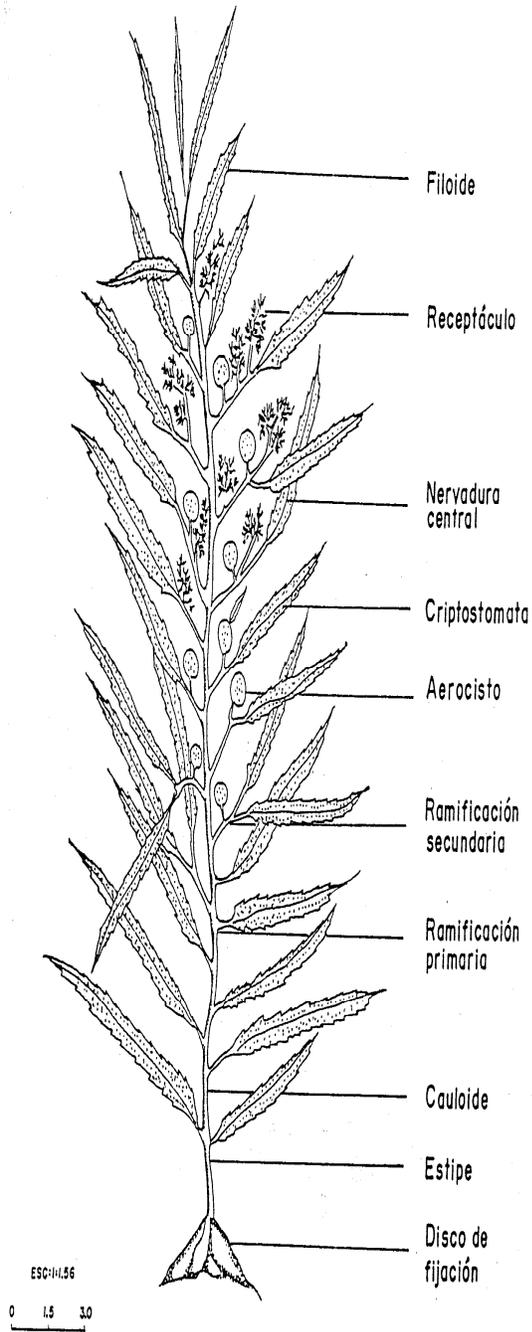


Figura 10. Esquema de un ejemplar de *S. sinicola*. Tomado de Sánchez – Rodríguez (1995).

En la época de reproducción esta especie desarrolla unas estructuras especiales llamadas receptáculos de superficie rugosa, los cuales albergan a los gametos femeninos y masculinos, en cavidades especiales llamadas conceptáculos. Los sexos pueden encontrarse en la misma planta o por separado.

Las especies del género *Sargassum* se reproducen a través de una simple generación diploide, perteneciendo al único orden (Fuciales) dentro de las algas café que no presenta alternancia de generaciones (Chapman y Chapman, 1973). Su reproducción es gamética y externa. Los gametos haploides se liberan al medio ambiente donde se produce la fertilización y formación de un cigoto diploide que posteriormente se fija al sustrato. Las estructuras reproductoras adquieren sexualidad después de la meiosis. Cada oogonio produce una sola ovocélula mientras que los anteridios normalmente producen 64 anterozoides biflagelados de forma periforme (Norris, 1975). Generalmente, los oogonios producen sustancias químicas atrayentes a los anterozoides (Kajiwara *et al.*, 1980) y son liberadas al medio ambiente mediante “pulsos”, con períodos de varios días (Norton, 1981). Para algunas especies de *Sargassum* spp. el cigoto puede permanecer adherido exteriormente al receptáculo antes de desprenderse y fijarse al sustrato (Deysher y Norton, 1982). Esto mismo ha sido observado ocasionalmente en *S. sinicola* (Rodríguez – Garza, 1985).

JUSTIFICACIÓN

En los efluentes de distintas industrias, especialmente en la minera, la concentración de metales traza representa un problema significativo debido a los costos y dificultades que involucra su remoción para que posteriormente el agua sea utilizada para riego o bien, descargada al drenaje o a un sistema acuático. En la actualidad los procesos de remoción más utilizados son los de tipo fisicoquímico, que generalmente son costosos y deficientes cuando se tiene que reducir la presencia del elemento en el efluente a una concentración indicada en normatividades o criterios ecológicos. Debido a esto, es necesario el desarrollo de tecnología encaminada a la remoción de metales traza donde sean empleados componentes eficientes, fáciles de encontrar y de bajo costo.

HIPÓTESIS

El alga *S. sinicola* puede ser utilizada en un sistema de flujo continuo para la remoción de iones Cu y Cd de efluentes contaminados y su eficiencia puede ser evaluada por un modelo matemático que incluya los parámetros de densidad de empaque, concentración inicial y flujo de entrada de la solución.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} presentes en soluciones acuosas por el alga café *Sargassum sinicola* en un sistema de flujo continuo.

OBJETIVOS PARTICULARES

- i. Determinar la concentración de Cd^{2+} y Cu^{2+} en *S. sinicola* y especies asociadas en distintos sitios del noreste de la Bahía de La Paz.
- ii. Determinar la concentración de alginatos en las algas *S. sinicola* y *S. lapazeanum*.
- iii. Determinar la concentración de grupos carboxilos en las algas *S. sinicola* y *S. lapazeanum*.
- iv. Establecer la capacidad máxima de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} de las algas *S. sinicola* y *S. lapazeanum* en un sistema batch.
- v. Establecer el flujo máximo requerido para la remoción máxima de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} por el alga *S. sinicola* empacada en un sistema de columna.
- vi. Establecer el efecto de la concentración inicial de Cd^{2+} y Cu^{2+} a remover sobre la eficiencia de remoción del sistema de columna.
- vii. Establecer el efecto de la densidad de empaque del alga *S. sinicola* en la columna sobre la eficiencia de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} del sistema.
- viii. Evaluar el ajuste de modelos matemáticos comúnmente utilizados para la descripción del proceso de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} por el alga *S. sinicola* en un sistema de flujo continuo.

METODOLOGÍA

Bahía de la Paz

La recolecta de algas utilizadas en este trabajo se llevó a cabo en la parte norte de la Bahía de la Paz. Este es el cuerpo de agua costero más grande y profundo del Golfo de California, localizado en su lado oeste (Fig. 11). Tiene unas dimensiones aproximadas de 80 km de largo y 35 km de ancho, separada del golfo por el complejo insular Espíritu Santo-La Partida y una península estrecha, que se extiende hacia el norte. Por lo tanto, la conexión con el golfo ocurre a través de dos aperturas, la Boca Grande, amplia y profunda localizada al norte, y el Canal San Lorenzo, somero y estrecho, localizado al este. La bahía presenta un gradiente batimétrico con profundidades al sur desde 10 m hasta 450 m en su parte norte, lugar donde se localiza la Cuenca Alfonso (Jiménez – Illescas *et al.*, 1997; Monreal-Gómez *et al.*, 2001; Obeso – Nieblas *et al.*, 2004).

La región presenta un clima seco y árido (BWh), con una evaporación anual (215 mm) que excede la precipitación (180 mm), esta última debida en su mayor parte a las lluvias generadas por tormentas tropicales durante el verano-otoño (Obeso – Nieblas y Jiménez – Illescas, 1989). En esta zona la temperatura varía de aproximadamente 20°C en invierno a 40°C durante la segunda mitad del verano y a principios del otoño. Los antecedentes de la hidrología de la Bahía de la Paz muestran una dinámica compleja con influencia de diferentes tipos de agua (Murillo – Jiménez, 1987; Reyes – Salinas, 1999). Por arriba de 100 m y a lo largo del año se encuentra agua cálida y salina (14-29 °C y > 35 ups) con características del tipo de agua del Golfo de California (Villaseñor – Casales, 1979; Jiménez – Illescas *et al.*, 1994; Jiménez – Illescas, 1996; Zaytsev *et al.*, 1998; Reyes – Salinas, 1999). Así mismo, se ha mencionado la posible advección de agua superficial en verano, desde la costa oriental del Golfo hacia el interior de la Bahía (Signoret y Santoyo, 1980). Jiménez – Illescas (1996) reportó la presencia de giros ciclónicos en el invierno y a principios de la primavera. La distribución vertical de temperatura indica el establecimiento de un marcado gradiente durante mayo- octubre y una homogenización termal de la columna de agua el resto del año, lo cual permite una disponibilidad de nutrientes en la capa fótica como lo sugieren algunos estudios en donde se encontraron mayores concentraciones en invierno y a principios de primavera y menores concentraciones en verano (García – Pamanes, 1981;

Lavaniegos y López – Cortez, 1997; Reyes – Salinas, 1999). Esta disponibilidad de nutrientes se encuentra relacionada con los picos de abundancia de *Sargassum*; se ha propuesto que factores como la concentración de nutrientes y la duración del día determinan las diferencias estacionales en el crecimiento para este género (Ang, 1985).

Se ha observado que la mayor tasa de crecimiento de *S. sinicola* en la Bahía de La Paz ocurre a principios de primavera, observándose la máxima biomasa durante la primavera y principios de verano (marzo-junio) (Paúl – Chávez, 2005). Tomando en cuenta la información anterior, se eligió el mes de marzo del 2009 para coleccionar ejemplares de *Sargassum*. La recolección de ejemplares se llevó a cabo en tres sitios: Tarabillas, San Juan de La Costa y Califin, que se encuentran al norte, frente y al sur respectivamente de la descarga de la mina de fosforita (Fig. 11). Tarabillas se localiza entre los 24° 33' 48" L N y 110° 43' 50" L O. El sitio es un área abierta expuesta, con sustrato arenoso y presenta una profundidad de 2.5 m. El área adyacente a la costa presenta una formación rocosa de tepetate con numerosas cavidades que se extiende entre los 30 a 40 m del margen costero hacia el infralitoral. San Juan de la Costa está localizada entre los 24° 23' 44" L N y 110° 40' 53" L O. En esta localidad se encuentra un terraplén de piedra y un muelle de estructura de concreto que en conjunto se extienden 300 m hacia el mar, donde existe además un chalán hundido hacia la parte sur cerca del muelle. Califin se encuentra localizada al sur de San Juan de la Costa, entre los 24° 16' 00.7" L N y los 110° 36' 59.9" L O. Esta localidad es una playa arenosa rocosa de pendiente suave, formada por las avenidas ocasionales de los arroyos de la zona.

Con el propósito de conocer la capacidad de acumular Cd^{2+} y Cu^{2+} en distintos grupos algales de la zona noreste de la Bahía de La Paz, se realizó una segunda colecta en abril de 2010. El muestreo se realizó tanto en las tres localidades antes mencionadas (2009) como en puntos intermedios entre ellas; Estos últimos fueron ubicados en los sitios Saladito (24° 25' 22.5" L N, 110° 41' 31.3" L O), Piedras Coloradas (24° 20' 38.0" L N, 110° 40' 11.4" L O) y Sauzoso (24° 18' 35.2" L N, 110° 38' 28.8" L O), que comparten las mismas características geológicas que el sitio Califin.

La capacidad de secuestro de iones metálicos por las algas es influenciada por las condiciones ambientales del sitio donde éstas se desarrollan. Por lo anterior se midieron las concentraciones de Cd^{2+} y Cu^{2+} en ejemplares de *S. sinicola* y *S.*

lapazeanum colectados en marzo de 2009 de la zona noreste de la Bahía de La Paz, así como en ejemplares representantes de los grupos algales colectados en abril de 2010.

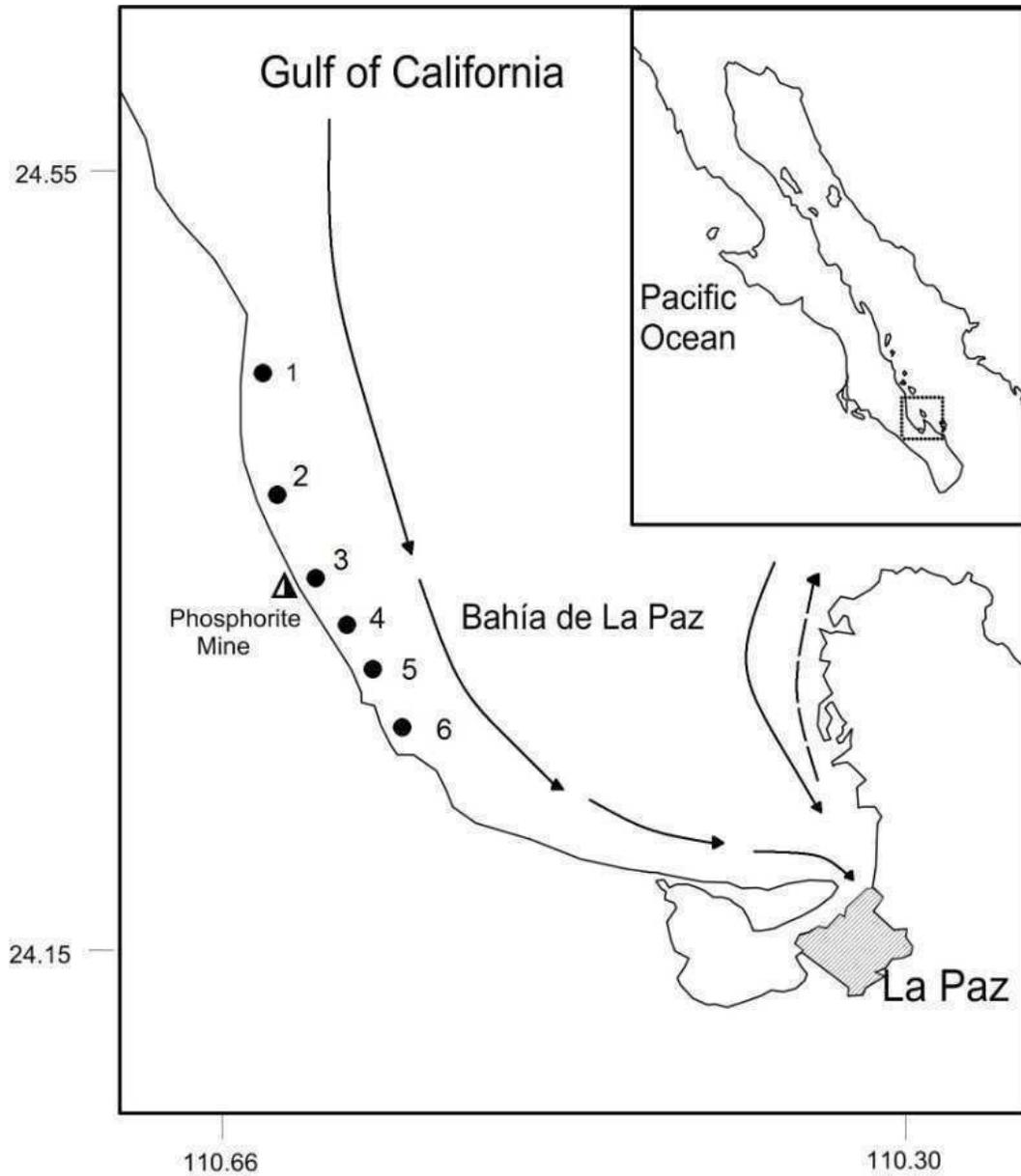


Figura 11. Localización de los sitios de colecta: 1) Tarabillas, 2) Saladito, 3) San Juan de la Costa, 4) Piedras Coloradas, 5) Sauzoso y 6) Califin. Modificado de Méndez *et al.* (2006)

CONCENTRACIÓN DE Cd²⁺ Y Cu²⁺ EN *S. sinicola* Y ESPECIES ASOCIADAS EN DISTINTOS SITIOS DEL NORESTE DE LA BAHÍA DE LA PAZ

Los ejemplares fueron recolectados en la zona intermareal y se guardaron en bolsas de polietileno etiquetadas. En el laboratorio las algas se limpiaron de sedimentos, plantas epifitas y animales. Cada muestra fue lavada en agua de mar de sus respectivos sitios de muestreo. Las algas se secaron a 60 ° C durante 24 h y luego se molieron en mortero para obtener un material homogéneo. Las muestras individuales fueron digeridas en tubos de teflón con ácido nítrico concentrado en un horno de microondas (CEM modelo de Marte 5x; Matthews, Carolina del Norte). Las muestras fueron analizadas por absorción atómica (AVANTA; GBC Scientific Equipment, Dandenong, Australia), utilizando una llama de aire- acetileno. Para comprobar la exactitud del método se utilizó el estándar certificado de referencia OIEA-392 (International Atomic Energy Agency, Austria), la recuperación de los metales analizados fue de 95% y el límite de detección fue 0.0390 mgKg⁻¹.

CONCENTRACIÓN DE ALGINATOS EN *S. sinicola* Y *S. lapazeanum*

La capacidad de remoción de metales traza por algas es altamente dependiente de la disponibilidad de los metales en la solución y la composición del alga, principalmente de la concentración y composición del ácido algínico en las algas café (Davis *et al.*, 2003; Mata *et al.*, 2009). Por ello resulta importante la determinación de la concentración de estos compuestos como parte de la caracterización del organismo de estudio.

Para este trabajo se seleccionaron ejemplares de *S. sinicola* y *S. lapazeanum* colectados en la localidad de Califin durante marzo de 2009. La extracción de los alginatos se realizó en la planta piloto para la producción de alginato en el CICIMAR-IPN, utilizando los métodos descritos por Hernández – Carmona *et al.* (1999 a, b) y Haug (1965) que se describen a continuación:

Molienda y rehidratación

Se hidrataron 10 g de alga seca y molida (0.5 mm) con 90 mL de solución de formaldehído al 1% en agua destilada durante 18 horas, para facilitar las reacciones en

las etapas posteriores (McHugh, 1987). Esta solución fue drenada utilizando un filtro de nylon y se enjuagó con agua destilada.

Pre-extracción

Al alga rehidratada se le agregaron 150 mL de agua destilada y enseguida se ajustó el pH a 4 con una solución de HCl 0.1N. Esta mezcla se mantuvo en agitación por 15 min. Después, esta solución fue drenada utilizando un filtro de nylon y se enjuagó con agua destilada.

Extracción

La etapa de extracción alcalina se llevó a cabo colocando las algas en 250 mL de agua destilada y ajustando el pH de la mezcla a 10 con una solución de Na₂CO₃ al 10%. Las muestras se mantuvieron en baño maría por 2 h a 80°C con agitación constante (≈ 800 rpm). Durante la primera hora se monitoreó y ajustó el pH a 10 con Na₂CO₃ al 10% en intervalos de tiempo regulares. Luego de 1 h se agregaron 5 mL de agua destilada, para compensar el volumen de agua perdido por evaporación.

Filtrado y precipitación

La pasta obtenida se diluyó con agua caliente (≈ 80°C) a 700 mL y se filtró al vacío, con ayuda de tierra de diatomeas y papel filtro (Whatman No. 4). Las fibras del alginato de sodio obtenido se precipitaron, para ello se agregó un volumen de alcohol etílico 96% igual al filtrado. El alginato de sodio obtenido se prensó, se desmenuzaron las fibras y se secaron en un horno a 50°C durante 18 h, después de lo cual se pesó el producto obtenido en una balanza analítica.

Cálculo del rendimiento

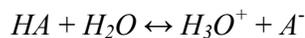
Se calculó el rendimiento del alginato en base seca utilizando la fórmula:

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{(\text{Peso de las fibras de alginato obtenidas})(100)}{(\text{Peso del alga seca})}$$

Este proceso se realizó por triplicado para las especies *S. sinicola* y *S. lapazeanum* colectadas.

DETERMINACIÓN DE GRUPOS CARBOXILOS PRESENTES EN *S. sinicola* Y *S. lapazeanum*

Los principales grupos responsables de la remoción de metales por las algas café son los ácidos carboxílicos, los cuales tienen la capacidad de disociarse liberando iones hidrógeno (H^+) al medio (McMurry, 2011). Por ello, se evaluó la cantidad de estos grupos funcionales en las algas de estudio mediante una valoración potenciométrica. La valoración potenciométrica se basa en que los iones hidrógeno presentes en una muestra, como resultado de la disociación de solutos, son neutralizados mediante titulación con un álcali estándar. El proceso consiste en la medición y registro del potencial de la solución (en milivoltios o pH) después de la adición de la disolución valorante (álcali estándar) utilizando un potenciómetro o medidor de pH. Para determinar la concentración del analito, se construye una curva de titulación graficando los valores de pH observados contra el volumen adicionado (mL) de la disolución valorante empleada. La curva obtenida debe mostrar uno o más puntos de inflexión, los cuales representan el punto de equivalencia donde todos los iones H^+ liberados por el alga han sido neutralizados por la disolución valorante, ya que para un par ácido-base HA/A, se cumple:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (7)$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

ó lo que es lo mismo:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (8)$$

Si $[HA] = [A^-]$ entonces $pH = pK_a$

Dado que se emplean concentraciones en lugar de actividades, K_a es en realidad una constante de disociación aparente o condicional. La ecuación (8) también puede expresarse como:

$$pK_a = pH + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (9)$$

Relación que es formalmente idéntica a la ecuación de Henderson – Hasselbach (Katchalsky *et al.*, 1954). En esta ecuación, α representa el grado de disociación de la macromolécula (fracción de sitios ácidos que se encuentran ionizados), que se define como:

$$\alpha = \frac{[-A^-]}{[-A^-] + [-AH]}$$

El comportamiento potenciométrico de disoluciones diluidas de polímeros ácidos, se puede describir mediante dos constantes empíricas, pK_m y n , utilizando la siguiente ecuación (Katchalsky y Spitnik, 1947):

$$pH = pK_m + n \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (10)$$

Donde $pK_m = pK_a$ para $\alpha = 0.5$ y $n > 1$. Estas constantes dependen del tipo de poliácido, aunque son independientes de su peso molecular. También varían con la fuerza iónica, donde, para valores elevados, n tiende a 1 (el valor para ligandos monoméricos) y pK_m disminuye hasta un valor límite. La relación entre el pK_a y α ó el pH se obtiene combinando las ecuaciones 9 y 10, donde se observa una relación lineal entre el pK_a y el pH:

$$pK_a = pK_m + \left(\frac{n-1}{n}\right) pH \quad (11)$$

Además, la concentración total de grupos carboxilo (Q_H) presentes en cada gramo de alga puede ser calculado en mmol g^{-1} tomando a partir del volumen de la disolución valorante consumido para alcanzar el punto de equivalencia de la curva de valoración potenciométrica:

$$Q_H = Q_{maxH} - \frac{V_T}{m} \left([H^+] + \frac{V_b C_b - V_a C_a}{V_T} - \frac{K_w}{[H^+]} \right) \quad (12)$$

Donde m (g) es la masa de alga valorada, V y C son el volumen y la concentración de ácido y base añadidos (los subíndices a y b se refieren al ácido y base, respectivamente), V_T es el volumen total de la disolución, K_w es la constante de hidrólisis del agua, y $Q_{max,H}$ es el número total de grupos protonables.

Para determinar la cantidad de ácidos carboxílicos en las algas *S. sinicola* y *S. lapazeanum* se tomaron muestras de los ejemplares colectados en la localidad de Califin durante marzo de 2009. La valoración potenciométrica se realizó en el laboratorio de Fisicoquímica de aguas naturales de la Universidad de la Coruña, utilizando los métodos descritos por Lodeiro *et al.* (2005) que se describen a continuación.

Preparación de las algas

Las muestras de algas molidas a un tamaño de partícula entre 0.1 y 0.5 mm, se sometieron a un tratamiento ácido para eliminar los cationes intercambiables presentes en el alga nativa y saturar sus sitios activos con iones hidrógeno, con lo que se obtuvo

así el alga en su forma protonada. Para ello, se colocaron 100 g del alga en 1L de HCl 0.1M durante una hora con agitación constante. Después el alga se recuperó mediante filtración y se lavó repetidas veces con agua destilada, hasta que el pH de la disolución alcanzó un valor constante. Por último el alga se secó en estufa, a 60 °C durante 12 h.

Valoración potenciométrica

Para la determinación del número de grupos protonables del alga y sus correspondientes constantes de equilibrio, se llevaron a cabo valoraciones potenciométricas en celdas a temperatura controlada de $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ con 0.5 g de alga protonada en 100 mL de NaNO_3 0.05 mol L^{-1} , agitación constante e inyección de nitrógeno para eliminar O_2 y CO_2 de la solución. A esta solución se le añadió entre 0.1 y 1 mL de la disolución de NaOH 0.05 mol L^{-1} empleada como valorante (previamente valorada con hidrógeno-ftalato potásico). Después de la adición del valorante se dejó que el sistema alcanzara el equilibrio, hasta obtener una medida estable de potencial del electrodo, el valor de potencial obtenido se registró por un software específico. La adición de la disolución valorante se repitió automáticamente cada cierto tiempo hasta que la solución a valorar alcanzó un valor de potencial igual al de la disolución valorante.

La disolución valorante se añadió desde una bureta automática (Crison microBu 2031), a la que se conectó una jeringa (Hamilton) de 5 mL. Las medidas de potencial se tomaron con un electrodo de vidrio combinado (Radiometer GK2401C), con una referencia interna de Ag/AgCl .

Este procedimiento se realizó por duplicado para ambas algas estudiadas. La concentración de ácidos carboxílicos se calculó a partir del volumen de la solución valorante adicionada en el punto de equivalencia de la curva de valoración potenciométrica.

CAPACIDAD MÁXIMA DE REMOCIÓN DE Cu^{2+} Y Cd^{2+} DE LAS ALGAS *S. sinicola* Y *S. lapazeanum* EN UN SISTEMA BATCH

La capacidad máxima de remoción por un determinado biosorbente puede ser estimada a partir de estudios en sistema batch o en sistema de flujo continuo. Sin embargo, se han reportado diferencias en las capacidades obtenidas en uno u otro sistema; por ello, se determinó la capacidad de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} en un sistema batch por las especies de *Sargassum* presentes en la Bahía de la Paz.

Los ejemplares de *S. sinicola* y *S. lapazeanum* colectados en Califin durante marzo de 2009 se secaron hasta peso constante, se cortaron en trozos (tamaño de partícula de 0.2 a 0.5 mm) y se almacenaron en botellas de polietileno hasta su uso. Se prepararon soluciones de CdCl_2 y CuCl_2 respectivamente en concentraciones de 5, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800 y 900 mg L^{-1} , disolviendo las sales metálicas (grado analítico) en agua destilada. Un volumen 50 mL de la solución metálica y 0.5 g de alga fueron colocados en un tubo de propileno. Las mezclas junto con los blancos se mantuvieron en agitación en un agitador orbital a 100 rpm durante 24 horas. La biomasa algal se filtró a través de una malla de nylon de 400 micras. En los filtrados se analizaron las concentraciones de los iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} respectivamente, por absorción atómica (AVANTA; GBC Scientific Equipment, Dandenong, Australia), utilizando una llama de aire/acetileno. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

La absorción del metal (q) se determinó de la siguiente manera:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{S} \quad (13)$$

Donde:

q (mg g^{-1}) es la cantidad de iones metálicos adsorbidos en el biosorbente

V (L) es el volumen de metal que contiene la solución en contacto con el biosorbente

C_i y C_f (mg L^{-1}) son las concentraciones inicial y final (equilibrio) en la solución de iones metálicos, respectivamente

S (g) es la cantidad de alga que se agregó en peso seco.

El modelo de adsorción de Langmuir (Ecuación 1) fue utilizado para la estimación de la capacidad máxima de remoción de metales (Q_{max}) por el biosorbente; éste es el modelo más utilizado para expresar cuantitativamente la relación entre la remoción del metal blanco y su concentración en la solución final. A pesar de que los supuestos del modelo no se cumplen en el caso de los procesos de biosorción, el modelo de Langmuir es una valiosa herramienta para describir y comparar los datos entre diferentes biosorbentes (Davis *et al.*, 2004). Sin embargo, la capacidad de remoción máxima (Q_{max}) no es el único parámetro que debe tenerse en cuenta en la búsqueda de diferentes biosorbentes. El rendimiento de un biosorbente específico está determinado tanto por Q_{max} como por el parámetro b ; por lo tanto, se recomienda la siguiente ecuación (Hashim y Chu, 2004) para una mejor comparación entre los diferentes biosorbentes.

$$S = \frac{(C_i - C_f)[1 + (bC_f)]}{Q_{max} b V} \quad (14)$$

En ella se combinan las ecuaciones anteriores para estimar la cantidad de biosorbente (S) necesario para alcanzar un determinado nivel de remoción de metal en un sistema batch.

EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE Cd^{2+} Y Cd^{2+} EN UN SISTEMA DE FLUJO CONTINUO: FLUJO DE LA SOLUCIÓN, CONCENTRACIÓN INICIAL DEL METAL A REMOVER y DENSIDAD DE EMPACADO.

Con la finalidad de determinar la factibilidad del uso de la biomasa de *S. sinicola* en un sistema de filtración continuo, se evaluaron las variables físico-químicas que determinan la efectividad de la remoción así como la vida útil del alga empacada en una columna.

PREPARACIÓN DE LA BIOMASA

Las muestras recolectadas de *S. sinicola* en Califin durante 2009 fueron lavadas con agua dulce y secadas en estufa a 60°C hasta peso constante, después fueron cortadas hasta un tamaño de partícula de 0.2 a 0.5 mm y almacenados en bolsas de plástico a temperatura ambiente hasta su uso.

PROCEDIMIENTO GENERAL DE LOS EXPERIMENTOS

Una columna de acrílico de 25 cm de altura y 1.85 cm de diámetro interno se empacó con la biomasa seca de *S. sinicola* hasta una altura de 19 cm, luego se hizo pasar a través de la columna una solución de iones metálicos con concentración conocida (C_i). Esta solución se recogió al salir del sistema cada 15 min para determinar la concentración remanente del metal (C_{ef}). El sistema utilizado para la remoción del metal y la recolección de la solución al salir del sistema se muestran en la figura 12. Los experimentos se realizaron por duplicado.

En todos los casos, la concentración del metal a la entrada y salida fue determinada mediante espectrofotometría de absorción atómica (BUCK Sci Modelo A1). Durante el procedimiento, se emplearon blancos y estándares comerciales.

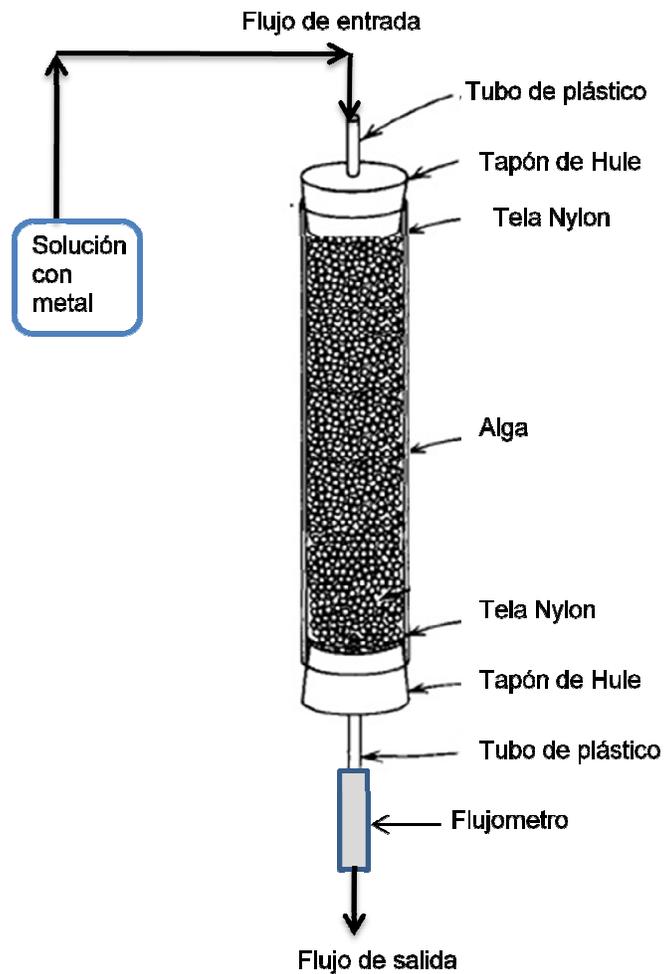


Figura 12. Sistema de remoción de metal por *Sargassum sinicola* en flujo continuo.

EFFECTO DE DIFERENTES CONDICIONES DE FLUJO EN LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE IONES DE Cd^{2+} Y Cu^{2+} POR EL ALGA *S. sinicola*

Se investigó el flujo máximo que puede pasar por la columna empacada con el alga *S. sinicola* sin que se altere la capacidad de remoción de los metales en solución. Para ello, siguiendo el procedimiento general antes descrito, se hizo pasar por el sistema una solución de Cd^{2+} con concentración aproximada de 50 mg L^{-1} ($\text{pH} = 4.5$) que se hizo pasar por el sistema a velocidades de 5, 10 y 20 mL min^{-1} en ensayos independientes. De igual manera, se realizaron los experimentos descritos, utilizando una solución de Cu^{2+} con concentración aproximada de 200 mg L^{-1} ($\text{pH} = 5.4$) a las velocidades de 5, 10, 15 y 20 mL min^{-1} , respectivamente.

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE LOS IONES Cd²⁺ y Cu²⁺ EN LA REMOCIÓN DE ESTE METAL POR EL ALGA *S. sinicola*

Se investigó el efecto de la concentración inicial del ion metálico en la solución en la eficiencia de la remoción de Cd²⁺ y Cu²⁺ por el alga *S. sinicola*. Para ello, se hizo pasar a través de la columna empacada con *S. sinicola* una solución de Cd²⁺ en concentraciones de 10, 35 y 50 mg L⁻¹ (pH = 4.5) con un flujo de 10 mL min⁻¹. Mientras que en el caso de Cu²⁺ se utilizaron concentraciones de 50, 100, 150 y 200 mg L⁻¹ (pH = 5.4) con un flujo de 10 mL min⁻¹ en ensayos independientes.

Los rangos de concentración utilizados para ambos metales en estos ensayos se eligieron con base a los reportes de concentración de cada uno de los metales en las descargas de las industrias mineras y de galvanoplastia. En el caso de Cu²⁺, existen reportes de concentraciones de hasta 200 mg L⁻¹ en las descargas provenientes de minas de este metal (Jordanov *et al.*, 2007); por otra parte concentraciones menores a las estudiadas en este trabajo en las descargas industriales podrían ser consideradas como benéficas al medio, ya que este metal actúa como un nutriente a bajas concentraciones. Mientras que en el caso de Cd²⁺ las concentraciones mayores a 50 mg L⁻¹ son adecuadas para los procesos de galvanoplastia, por lo que típicamente las aguas residuales de esta industria contienen este metal en concentraciones de alrededor de 35 mg L⁻¹, Sathyaselvabala *et al.* (2009) reportaron una concentración 43 mg L⁻¹ de Cd²⁺ en efluentes de la industria de electroplateado.

EFFECTO DE LA DENSIDAD DE EMPAQUE DEL ALGA *S. sinicola* EN LA COLUMNA SOBRE LA REMOCIÓN DE Cd²⁺ Y Cu²⁺ POR EL SISTEMA.

Se investigó el efecto de la densidad de empaque en la eficiencia de la remoción de Cd²⁺ y Cu²⁺ por el alga *S. sinicola*. A través de la columna empacada con el alga en densidades de 100, 150 y 200 g L⁻¹, se hizo pasar una solución con concentración de 50 mg L⁻¹ (pH = 4.5) en el caso de Cd²⁺, en ensayos independientes. Mientras que en el caso de Cu²⁺ se realizaron estos experimentos utilizando una solución con concentración de 200 mg L⁻¹ (pH = 5.4) a un flujo de 10 mL min⁻¹.

La cantidad de metal retenido en la columna (q_c) en unidades de mg g^{-1} , se calculó mediante la integración del área sobre la curva de ruptura, utilizando la siguiente ecuación.

$$q_c = \frac{F}{S} \int_{t=0}^{t=ts} C_i - C_{ef} dt \quad (15)$$

Donde C_i y C_{ef} (mg L^{-1}) son las concentraciones inicial y residual de la solución que atraviesa la columna, respectivamente, F (L min^{-1}) es el flujo de la solución, S (g) es la cantidad de alga empacada y t (h) es el tiempo.

Para predecir el comportamiento de las curva de ruptura de la columna en cada uno de los experimentos se aplicaron los modelos de Thomas (Ecuación 3), Yan (Ecuación 6), Chu (Ecuación 2), Bohart – Adams (Ecuación 4) y Bohart – Adams modificado para concentraciones bajas (Ecuación 5).

Para calcular la máxima capacidad de remoción de *S. sinicola* en el sistema continuo, se utilizaron los valores de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} al cambiar la concentración inicial de la solución. Los valores de remoción del sistema (q_c) se obtuvieron a partir de la integración del área sobre la curva, mientras que los valores de concentración final del efluente (C_{ef}) se obtuvieron mediante la integración del área bajo la curva aplicando en ambos casos la ecuación 15.

Los análisis de regresión, Anova de una vía y pruebas a posteriori (Tukey) se llevaron a cabo mediante el software OriginLab Pro 8.5.

RESULTADOS

CONCENTRACIÓN DE Cd²⁺ Y Cu²⁺ EN ALGAS DE LA ZONA DE SAN JUAN DE LA COSTA

Los ejemplares de *S. sinicola* colectados en San Juan de la Costa frente a la descarga de la mina de fosforita presentaron la concentración significativamente más elevada de Cd²⁺ durante la colecta del 2009 (10.96 mg kg⁻¹). Los ejemplares de *S. sinicola* recolectados en los sitios norte y sur de San Juan de la costa presentaron concentraciones menores y no fueron significativamente diferentes entre sí (4.67 y 4.15 mg kg⁻¹, respectivamente). En contraste, los ejemplares de *S. lapazeanum* no mostraron diferencias significativas en las concentraciones de Cd²⁺ entre San Juan de la Costa y Califin (2.75 mg kg⁻¹). Esta especie no fue encontrada en Tarabillas (Tabla II).

La mayor concentración de Cu²⁺ se observó en los ejemplares de *S. sinicola* colectados en Tarabillas, 3.96 mg kg⁻¹. La menor concentración de este metal se observó en los ejemplares de *S. lapazeanum* recolectados en Califin (1.01 mg kg⁻¹).

Tabla II. Concentración de Cd²⁺ y Cu²⁺ (mg kg⁻¹) en dos especies de *Sargassum* en la zona de San Juan de la Costa (2009).

Especie/sitio	Tarabillas		San Juan		Califin	
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
<i>S. lapazeanum</i>	--	--	2.75	1.42	2.75	1.01
<i>S. sinicola</i>	4.67	3.96	10.96 ^a	3.33	4.15	1.40

-- especie no encontrada en el sitio; ^a = valor significativamente diferente, p = 0.05

Las concentraciones de Cd²⁺ encontradas en los ejemplares colectados en el 2010 muestran variaciones de concentración entre especie y entre sitios. Las concentraciones más altas de Cd²⁺ se registraron en San Juan de la Costa (Tabla III), registrando valores desde 2.77 mg kg⁻¹ en el alga verde *Ulva* sp., hasta 25.253 mg kg⁻¹ en el alga roja *Ahnfeltia* sp. En contraste, las concentraciones más bajas de este metal se encontraron en Califin, con niveles no detectables (<0.039 mg kg⁻¹) en la mayoría de las algas recolectadas, hasta 2.647 mg kg⁻¹ en *S. lapazeanum*.

En cuanto a la capacidad de secuestro de Cd²⁺ por las especies colectadas, se observó que el alga verde *Ulva* sp. presentó las concentraciones más bajas de este metal

(0.752 a 2.769 mg kg⁻¹), mientras que el alga roja *Ahnfeltia* sp. mostró las concentraciones más altas (1.37 a 25.253 mg Kg⁻¹).

Tabla III. Concentración de Cd²⁺ (mg kg⁻¹) en algas en la zona de San Juan de la Costa (2010).

	Especie/Sitio	San Juan de la Costa					
		Tarabillas	Saladito	de la Costa	Piedras Coloradas	Sauzoso	Califin
Verde	<i>Codium</i> sp.	-	1.25	4.66	3.04	-	n.d.
	<i>Ulva</i> sp.	1.35	-	2.77	0.94	0.75	-
Café	<i>Padina</i> sp.	3.95	4.31	15.16	8.41	n.d.	n.d.
	<i>S. lapazeanum</i>	2.82	2.37	9.86	5.55	n.d.	2.65
	<i>S. sinicola</i>	2.43	2.40	8.14	4.96	n.d.	n.d.
Roja	<i>Ahnfeltia</i> sp.	-	-	25.25	10.12	1.37	-
	<i>Gracilaria</i> sp.	-	-	8.57	-	-	n.d.
	<i>Laurencia</i> sp.	-	-	-	3.24	0.35	0.58
	<i>Liagora farinosa</i>	4.59	4.30	-	-	-	-

n.d. = no detectado; - = especie no encontrada en el sitio

Las concentraciones de Cu²⁺ en las especies colectadas no mostraron diferencia significativa entre los sitios (Tabla IV). La concentración más baja se encontró en el alga roja *Ahnfeltia* sp. recolectada en Sauzoso (0.14 mg Kg⁻¹), mientras que la mayor concentración se registró en el alga roja *Liagora farinosa* recolectada en Tarabillas (4.39 mg Kg⁻¹).

Tabla IV. Concentración de Cu²⁺ (mg kg⁻¹) en algas recolectadas en la zona de San Juan de la Costa (2010).

	Especie/Sitio	San Juan de la Costa					
		Tarabillas	Saladito	de la Costa	Piedras Coloradas	Sauzoso	Califin
Verde	<i>Codium</i> sp.	-	2.76	1.49	1.15	-	1.06
	<i>Ulva</i> sp.	1.47	-	3.11	1.70	3.29	-
Café	<i>Padina</i> sp.	3.05	3.29	1.96	2.46	0.37	1.93
	<i>S. lapazeanum</i>	1.52	1.63	1.94	0.44	1.34	1.33
	<i>S. sinicola</i>	1.35	1.95	0.94	0.33	0.86	2.50
Roja	<i>Ahnfeltia</i> sp.	-	-	1.31	1.10	0.14	-
	<i>Gracilaria</i> sp.	-	-	2.34	-	-	1.24
	<i>Laurencia</i> sp.	-	-	-	1.86	2.03	2.99
	<i>Liagora farinosa</i>	4.39	3.28	-	-	-	-

n.d. = no detectado; - = especie no encontrada en el sitio

CONCENTRACIÓN DE ALGINATOS EN *S. lapazeanum* Y *S. sinicola*

El porcentaje de rendimiento de alginatos de ejemplares de *S. lapazeanum* y *S. sinicola*, colectados en el sitio de Califin en 2009, varió de una especie a otra. El alga *S. lapazeanum* mostró un valor de $12.73 \pm 0.13\%$, mientras que para *S. sinicola* se obtuvo un $19.17 \pm 0.15\%$.

DETERMINACIÓN DE GRUPOS CARBOXILOS PRESENTES EN *S. lapazeanum* Y *S. sinicola*

Los ejemplares de *S. lapazeanum* y *S. sinicola*, colectados en el sitio de Califin en 2009, mostraron una concentración similar de grupos protonables. Aplicando la ecuación 12 a las curvas de valoración potenciométrica obtenidas, se calculó la cantidad de grupos protonables en las especies estudiadas (Fig. 13). En *S. sinicola*, se encontró un valor de $2.40 \pm 0.04 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos protonables, mientras que en *S. lapazeanum* se obtuvo un valor de $2.67 \pm 0.07 \text{ mmol g}^{-1}$ de los mismos. Aplicando la ecuación 11 se encontró que los grupos protonables cuantificados presentan un valor de pK_a de 3.89 en ambas especies. Este valor concuerda con los valores de pK_a reportados para los ácidos carboxílicos de los alginatos (Haug, 1961).

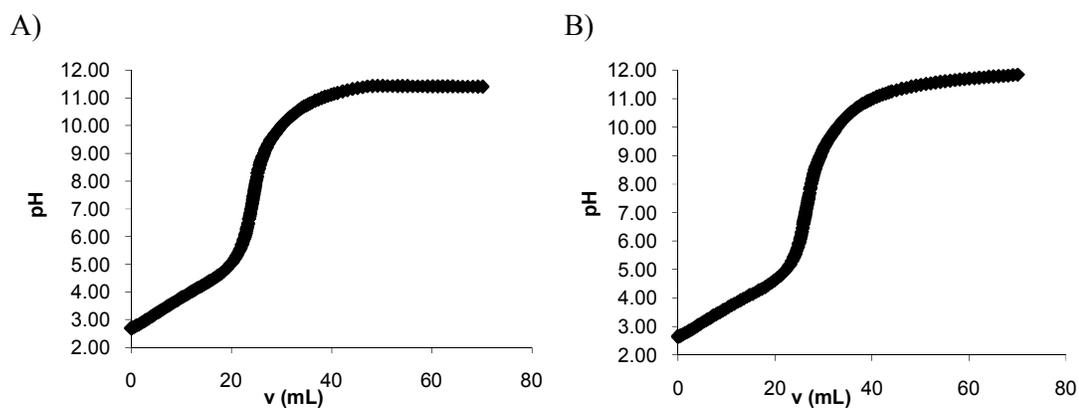


Figura 13. Curvas de valoración potenciométrica: A) *Sargassum sinicola* y B) *Sargassum lapazeanum*.

CAPACIDAD MÁXIMA DE REMOCIÓN DE Cd²⁺ Y Cu²⁺ DE *S. sinicola* Y *S. lapazeanum* EN UN SISTEMA BATCH

De acuerdo al modelo de Langmuir, la capacidad máxima de remoción (Q_{max}) de Cd²⁺ por el alga *S. lapazeanum* es de 71.20 ± 0.80 mg g⁻¹ (0.63 mmol g⁻¹), con una constante de afinidad (b) de 0.03; mientras *S. sinicola* mostró una capacidad de 62.42 ± 0.44 mg g⁻¹ (0.56 mmol g⁻¹), con $b = 0.09$ (Fig. 14). Al evaluar la Q_{max} de Cu²⁺ por el alga *S. lapazeanum* se encontró un valor de 62.54 ± 1.72 mg g⁻¹ (0.98 mmol g⁻¹), con un valor b de 0.03; mientras que para *S. sinicola* se observó una capacidad de 49.63 ± 0.88 mg g⁻¹, con $b = 0.02$ (Fig. 15).

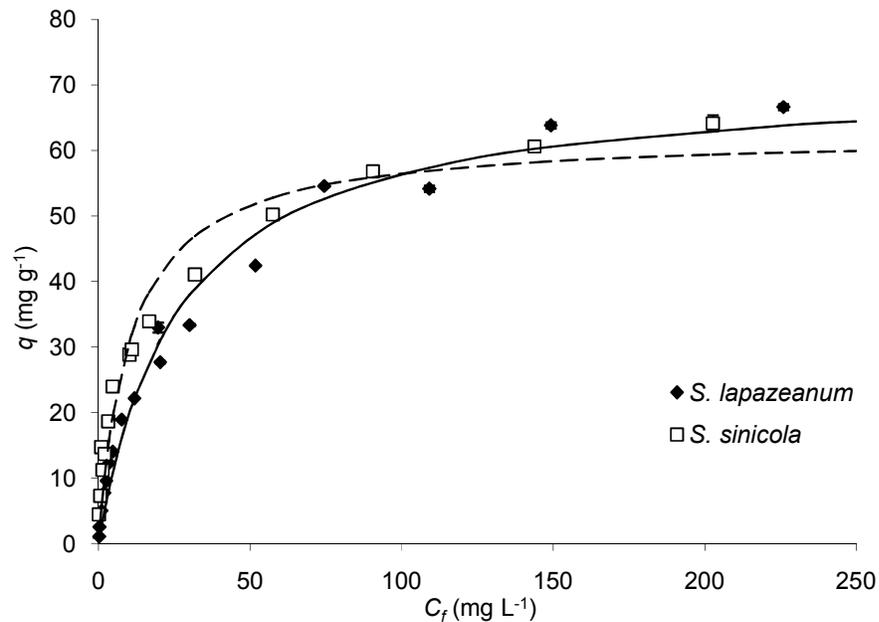


Figura 14. Isoterma de remoción de Cd²⁺. Las líneas muestran los datos calculados a partir del modelo de Langmuir, *Sargassum sinicola* (línea continua) y *Sargassum lapazeanum* (línea punteada).

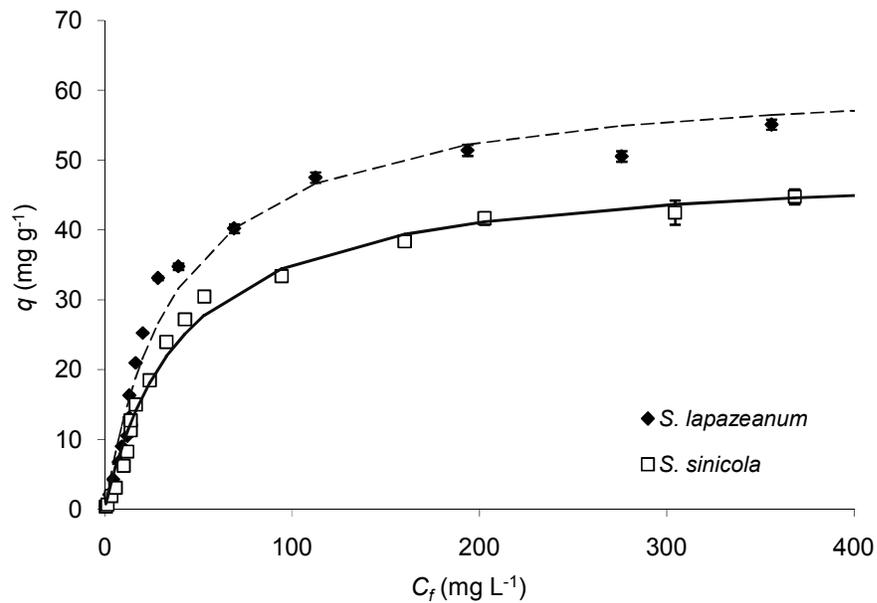


Figura 15. Isoterma de remoción de Cu^{2+} . Las líneas muestran los datos calculados a partir del modelo de Langmuir, *Sargassum sinicola* (línea continua) y *Sargassum lapazeanum* (línea punteada).

Para comparar la capacidad de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} por las algas *S. lapazeanum* y *S. sinicola*, se aplicaron los datos obtenidos a partir del modelo de Langmuir a la ecuación de Chu (Figs. 16 y 17).

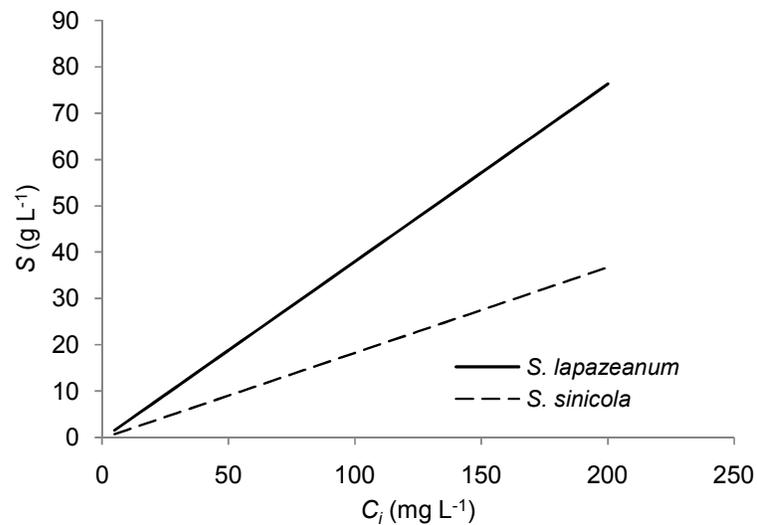


Figura 16. Cantidad de alga requerida para reducir la concentración final a 1 mg L^{-1} como función de la concentración inicial de Cd^{2+} en la solución.

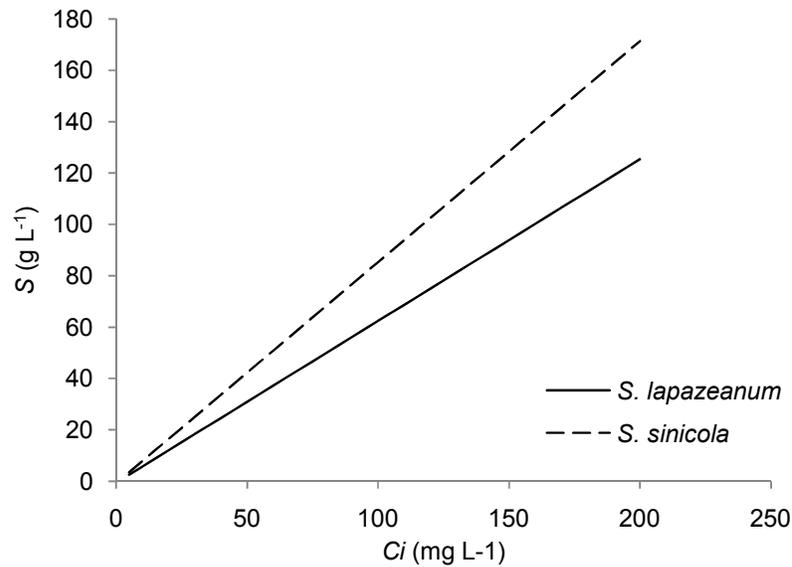


Figura 17. Cantidad de alga requerida para reducir la concentración final a 1 mg L^{-1} como función de la concentración inicial de Cu^{2+} en la solución.

EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE Cd^{2+} POR *S. sinicola* BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE FLUJO

Al estudiar el efecto del flujo de la solución sobre la capacidad de remoción de Cd^{2+} en el sistema de flujo continuo se obtuvieron las curvas de ruptura que se muestran en la figura 18 A. En esta misma figura se muestran las curvas obtenidas al ajustar los datos experimentales a los modelos de Thomas, de Yan y de Chu, mientras que en la figura 18 B se muestra la curva de ruptura obtenida a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de Bohart – Adams modificado para concentraciones bajas. La curva obtenida con el modelo de Bohart – Adams no se aprecia en ninguna de las figuras debido a que coincide exactamente en todos sus puntos con la curva del modelo de Thomas.

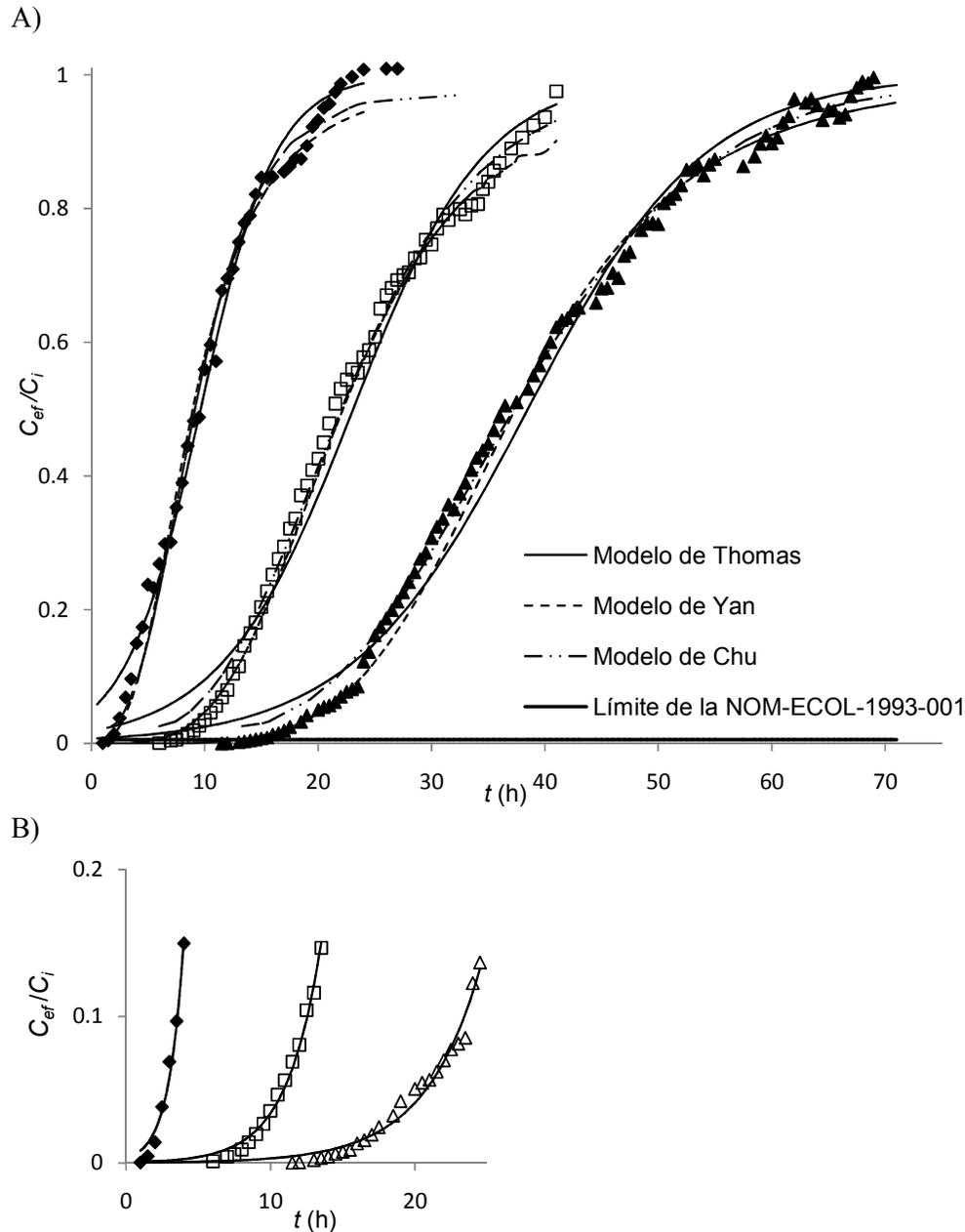


Figura 18. A) Curvas de remoción de Cd^{2+} por *Sargassum sinicola* empacada en columna bajo diferentes condiciones de flujo: (\blacklozenge) 20 mL min^{-1} , (\square) 10 mL min^{-1} , (\triangle) 5 mL min^{-1} . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Biomasa= 150 g L^{-1} ; Concentración inicial = 50 mg L^{-1} ; pH = 4.5

Los tiempos de ruptura y saturación tienden a disminuir al aumentar el flujo de la solución (Tabla V). El tiempo de ruptura disminuye desde 14 hasta 1.5 h al aumentar el flujo de 5 mL min^{-1} a 20 mL min^{-1} , mientras que el tiempo de saturación disminuye desde 61.5 hasta 20 h en el mismo rango de flujo.

La cantidad de metal retenido en la columna (q_c) se obtuvo mediante la integración del área sobre la curva de ruptura para cada uno de los flujos estudiados, los valores obtenidos se muestran en la tabla V. El mayor valor de q_c ($89.07 \pm 4.5 \text{ mg g}^{-1}$), se observó a un flujo de 10 mL min^{-1} . Este valor disminuyó alrededor de un 11% al aumentar el flujo a 20 mL min^{-1} y disminuyó un 16% al disminuir el flujo a 5 mL min^{-1} .

Tabla V. Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de *Sargassum sinicola* al remover iones de Cd^{2+} bajo diferentes flujos.

Velocidad (mLmin^{-1})	q_c (mg g^{-1})	t_r (h)	t_s (h)
5	65.83 ± 0.24	14	61.5
10	89.07 ± 4.50	7	40
20	70.24 ± 0.89	1.5	20.5

Los valores de remoción de Cd^{2+} obtenidos con el ajuste de los modelos de Thomas, de Yan, de Chu y de Bohart – Adams a los datos experimentales se muestran en la tabla VI. Los valores de capacidad de remoción obtenidos a partir de los modelos de Thomas, a excepción del obtenido para el flujo de 20 mL min^{-1} , y Bohart – Adams son estadísticamente iguales ($p = 0.05$) a los valores de remoción experimentales. El valor de la constante de velocidad de remoción del modelo de Thomas, K_{th} aumenta al incrementarse el flujo de la solución, de 0.003 a 0.01 en el rango de flujo estudiado y lo mismo sucede con los valores de la constante k del modelo de Bohart – Adams. Estos valores indican una mayor velocidad de remoción al aumentar el flujo. El modelo de Yan subestima los valores de capacidad de remoción, cuanto mayor es el flujo mayor es la diferencia entre los valores experimentales y los calculados. El parámetro a de este modelo disminuye desde 4.90 ± 0.1 hasta 2.88 ± 0.09 al aumentar el flujo desde 5 hasta 20 mL min^{-1} . Los valores de t_0 (tiempo al cual $C_{eff}/C_i = 0.5$) obtenidos a partir del modelo de Chu, que disminuyen de 37.24 ± 0.12 a 9.14 ± 0.14 h cuando el flujo aumenta de 5 a 20 mL min^{-1} (tabla VI). En tanto que los valores del parámetro σ de este modelo aumentan de 0.28 ± 0.002 a $0.36 \pm 7.09\text{E-}03$ en el mismo rango de flujo.

Tabla VI. Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cd^{2+} por *Sargassum sinicola* bajo diferentes condiciones de flujo.

Modelo		Velocidades		
		5 mL min ⁻¹	10 mL min ⁻¹	20 mL min ⁻¹
Thomas	Q	65.57 ± 0.29	89.65 ± 0.72	73.65 ± 0.89
	K_{th}	0.003 ± 6.90E-05	0.004 ± 1.20E-04	0.01 ± 2.50E-04
Yan	Q	63.65 ± 0.28	86.05 ± 0.31	64.87 ± 0.78
	a	4.90 ± 0.01	3.67 ± 0.05	2.88 ± 0.09
Chu	t_o	37.24 ± 0.12	22.06 ± 0.10	9.14 ± 1.36E-01
	σ	0.28 ± 0.002	0.32 ± 0.003	0.36 ± 7.09E-03
Bohart-Adams	N_o	8.06 ± 3.68E-02	11.16 ± 8.71E-02	8.69 ± 1.02E-01
	Q	64.59 ± 2.95E-01	89.46 ± 6.99E-01	69.67 ± 8.15E-01
	k	0.003 ± 6.59E-05	0.004 ± 1.22E-04	0.01 ± 2.60E-04
Bohart-Adams	N_o	6.86 ± 8.69E-02	8.86 ± 1.04E-01	5.37 ± 1.95E-01
(Conc. Bajas)	Q	55.00 ± 6.97E-01	71.00 ± 8.30E-01	43.03 ± 1.56
	k	0.007 ± 3.03E-04	0.01 ± 3.80E-04	0.03 ± 2.36E-03

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE Cd^{2+} EN LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE ESTE METAL POR EL ALGA *S. sinicola*

Al estudiar el efecto de la concentración inicial del Cd^{2+} sobre la capacidad de remoción del sistema, se obtuvieron las curvas de ruptura que se muestran en la figura 19 A. En esta misma figura se muestran las curvas obtenidas al ajustar los datos experimentales a los modelos de Thomas, de Yan y de Chu, mientras que en la figura 19 B se muestra la curva de ruptura obtenida a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de Bohart – Adams modificado para concentraciones bajas.

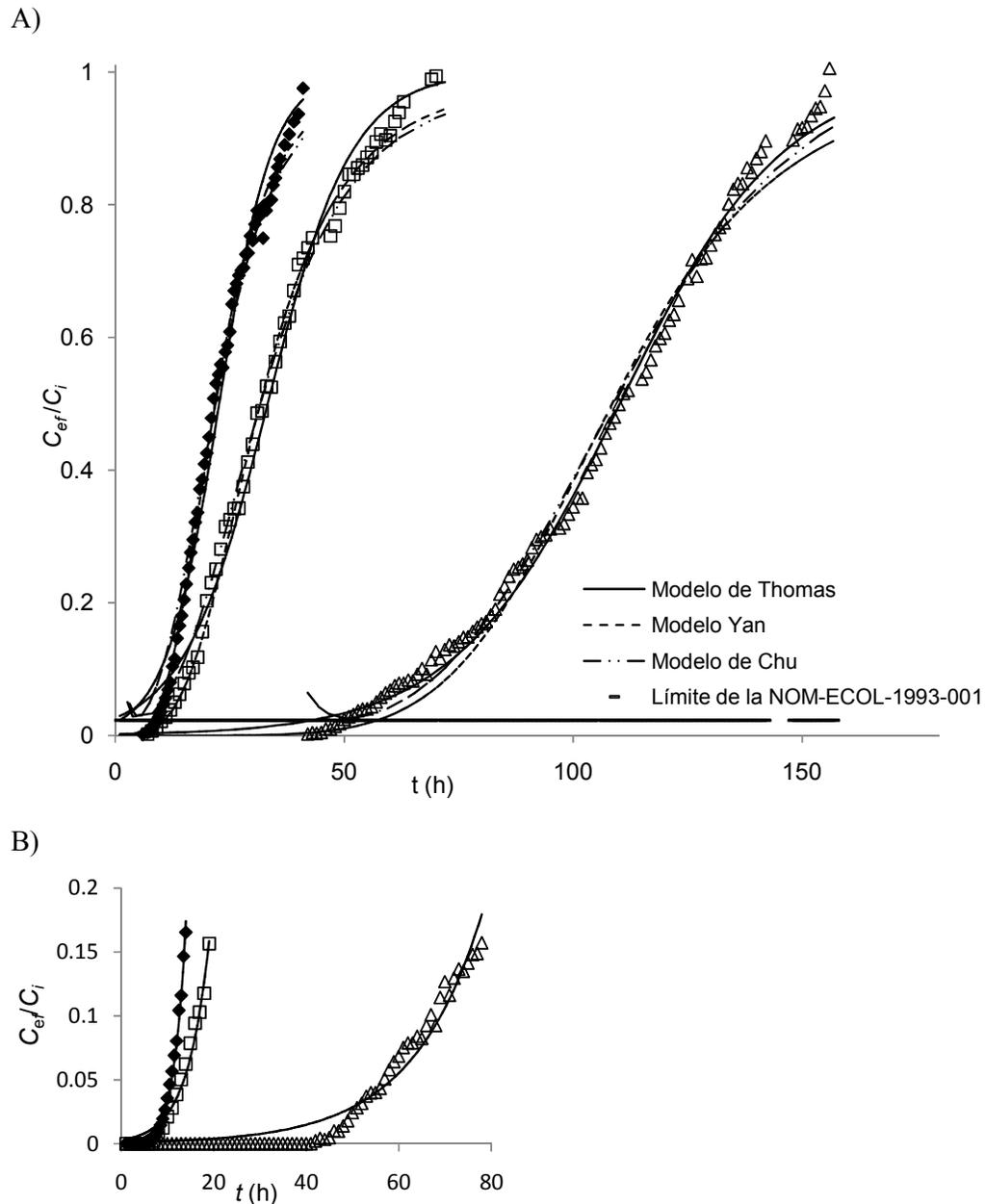


Figura 19. A) Curvas de remoción de Cd^{2+} por *Sargassum sinicola* empacada en un sistema de flujo continuo bajo diferente concentración inicial: (\blacklozenge) 50 mg mL^{-1} , (\square) 35 mg mL^{-1} , (\triangle) 10 mg mL^{-1} . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Biomasa= 150 g L^{-1} ; Flujo= 10 mL min^{-1} ; pH = 4.5.

Se observó que al disminuir la concentración inicial de Cd^{2+} en la solución de 50 a 10 mg L^{-1} , el tiempo de ruptura aumenta de 7 a 50 h, lo mismo que tiempo de

saturación, de 40 a 152 h (Tabla VII). La mayor capacidad de remoción de Cd^{2+} se obtuvo a una concentración inicial de 35 mg L^{-1} , el valor de q_c alcanzó los $98.21 \pm 0.18 \text{ mg g}^{-1}$, este valor disminuyó alrededor de un 10%, tanto al disminuir la concentración inicial a 10 mg L^{-1} , como al aumentar a 50 mg L^{-1} .

Tabla VII. Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de *Sargassum sinicola* al remover iones de Cd^{2+} bajo diferentes concentraciones iniciales.

Concentración inicial (mgL^{-1})	q_c (mg g^{-1})	t_r (h)	t_s (h)
10	88.62 ± 0.62	50	152
35	98.21 ± 0.18	8	62
50	89.07 ± 4.50	7	40

Los valores de remoción de Cd^{2+} obtenidos con el ajuste de los modelos de Thomas, de Yan, de Chu y de Bohart – Adams a los datos experimentales se muestran en la tabla VIII. El valor del parámetro t_o , del modelo de Chu, cambió de 21.84 ± 0.19 a 108.78 ± 0.34 h cuando la concentración inicial de Cd^{2+} disminuyó de 50 a 10 mg L^{-1} (Tabla VIII). El valor del parámetro σ de este modelo aumentó de 0.228 ± 0.002 hasta 0.352 ± 0.005 en el mismo rango de concentración. Los valores de capacidad de remoción obtenidos a partir de los modelos de Thomas y de Bohart – Adams son estadísticamente iguales ($p = 0.5$) a los valores de remoción experimentales. En cuanto a los parámetros de K_{th} y k de los modelos de Thomas y de Bohart – Adams, se encontró el menor valor de ambos cuando la concentración inicial de Cu^{2+} es de 35 mg L^{-1} . Los valores de estos parámetros aumentan tanto a la concentración mayor como a la concentración menor. Esto indica una menor velocidad de remoción a la concentración de 35 mg L^{-1} . Este máximo en los valores de K_{th} y k coincide con el máximo de Q calculado con el ajuste de estos modelos a los datos experimentales. El modelo de Yan subestima los valores de capacidad de remoción para las concentraciones de 35 y 50 mg L^{-1} , cuanto mayor es la concentración mayor es la diferencia entre los valores experimentales y los calculados. El parámetro a de este modelo muestra su máximo, 5.85 ± 0.12 , para la concentración de 10 mg L^{-1} y su mínimo para la concentración de 35 mg L^{-1} , 3.45 ± 0.07 .

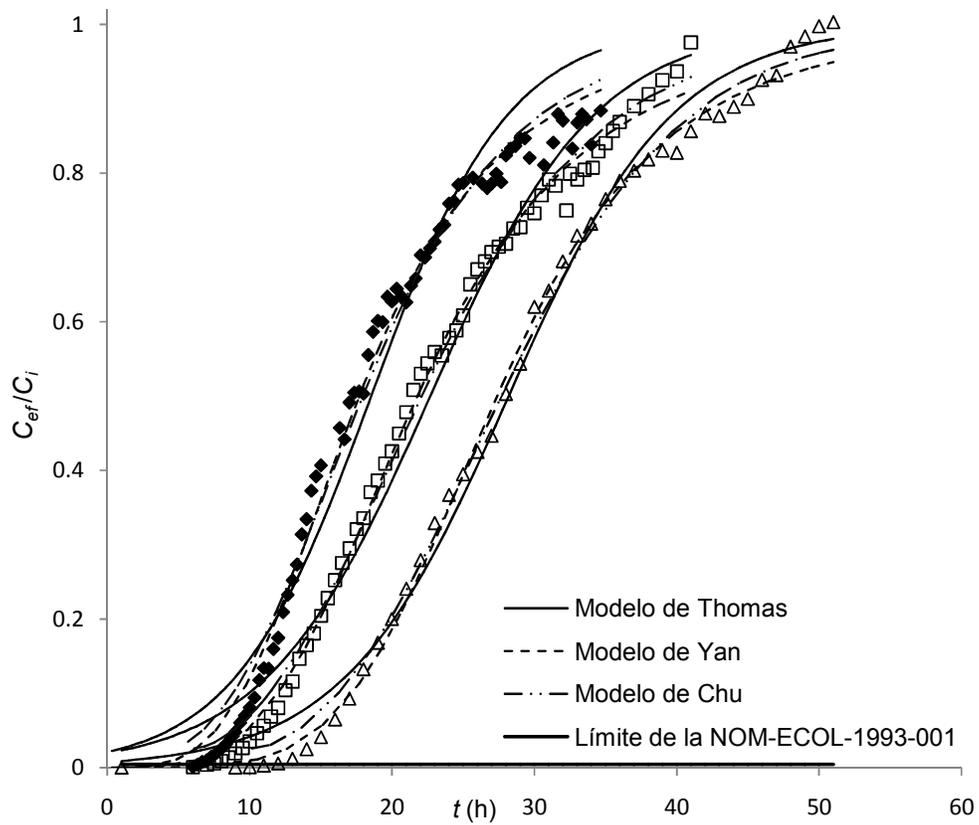
Tabla VIII. Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cd^{2+} por *Sargassum sinicola* bajo diferentes concentraciones iniciales.

Modelo		Concentración		
		10 mg L ⁻¹	35 mg L ⁻¹	50 mg L ⁻¹
Thomas	Q	89.65 ± 0.21	96.39 ± 0.84	89.65 ± 0.72
	K_{th}	0.01 ± 8.70E-05	0.003 ± 1.02E-04	0.004 ± 1.22E-04
Yan	Q	88.28 ± 0.30	90.77 ± 0.56	86.05 ± 0.31
	a	5.85 ± 0.12	3.45 ± 0.07	3.67 ± 0.05
Chu	t_o	108.78 ± 0.34	31.68 ± 0.32	21.84 ± 0.19
	σ	0.23 ± 0.002	0.36 ± 0.01	0.35 ± 0.01
Bohart-Adams	N_o	11.18 ± 0.03	11.92 ± 0.10	11.18 ± 0.09
	Q	89.65 ± 0.21	95.55 ± 0.84	89.65 ± 0.72
	k	0.01 ± 8.70E-05	0.003 ± 1.00E-04	0.004 ± 1.00E-04
Bohart-Adams (Conc. Bajas)	N_o	10.57 ± 1.33E-01	9.91 ± 2.20E-01	9.06 ± 9.62E-02
	Q	84.75 ± 1.06	79.41 ± 1.77	72.62 ± 0.77
	k	0.01 ± 2.87E-04	0.01 ± 3.95E-04	0.01 ± 3.00E-04

EFFECTO DE LA DENSIDAD DE EMPAQUE EN LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN
DE Cd^{2+} POR EL ALGA *S. sinicola*

Las curvas de ruptura obtenidas al cambiar la densidad de empaque del alga dentro de la columna se muestran en la figura 20 A; en esta figura se pueden observar también las curvas calculadas a partir del ajuste de los datos experimentales a los modelos de Thomas, de Yan y de Chu. En la figura 20 B se observa el ajuste del modelo de Bohart – Adams modificado a concentraciones bajas.

A)



B)

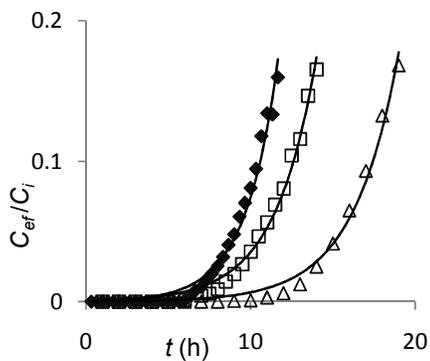


Figura 20. A) Curvas de remoción de cadmio por *S. sinicola* empacada en un sistema de flujo continuo al incrementarse la densidad de empaque: (♦) 100 g L⁻¹, (□) 150 g L⁻¹, (Δ) 200 g L⁻¹. B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Flujo= 10 mL min⁻¹; Concentración inicial= 50 mg L⁻¹; pH = 4.5

Al aumentar la densidad de empaque (de 100 a 200 g L⁻¹), aumentan los tiempos de ruptura y saturación del sistema, de 6.33 a 12 h y de 35 a 47 h respectivamente (Tabla IX). La mayor capacidad de remoción (q_c), se obtuvo a las densidades de empaque de 100 y 150 g L⁻¹. Sin embargo, el valor de q_c obtenido a la densidad de 200 g L⁻¹ no muestra diferencia significativa con el valor de q_c obtenido a la densidad de 150 g L⁻¹ (Tabla IX).

Tabla IX.- Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de *Sargassum sinicola* al remover iones de Cd²⁺ bajo diferentes densidades de empaque.

Densidad de empaque (g L ⁻¹)	q_c (mg g ⁻¹)	t_r (h)	t_s (h)
100	91.07 ± 1.37	6.33	35
150	89.07 ± 4.50	7	40
200	86.77 ± 2.24	12	47

Los valores de remoción de Cd²⁺ obtenidos con el ajuste de los modelos de Thomas, de Yan, de Chu y de Bohart – Adams a los datos experimentales se muestran en la tabla X. El valor del parámetro t_o , del modelo de Chu aumenta de $17.70 \pm 196 \text{ E-}03$ a 26.89 ± 0.51 al aumentar la densidad de 100 a 200 g L⁻¹, mientras que el valor de σ de este modelo no muestra diferencia significativa en este mismo rango de densidad ($p = 0.5$). Los valores de capacidad de remoción obtenidos a partir de los modelos de Thomas y de Bohart – Adams son estadísticamente iguales a los valores de remoción experimentales ($p = 0.5$). Los valores de K_{th} y k , calculados por los modelos de Thomas y de Bohart – Adams, no muestran diferencia significativa entre ellos en el rango de densidad de 150 a 200 g L⁻¹, observándose el mayor valor a la densidad de 100 g L⁻¹. Lo cual indica una mayor velocidad de remoción a la densidad de 100 g L⁻¹. El modelo de Yan subestima los valores de remoción a las densidades de 100 y 150 g L⁻¹. El parámetro a de este modelo alcanza su máximo a la densidad de 150 g L⁻¹, 3.67 ± 0.05 , y disminuye a la densidad de 100 y 200 g L⁻¹, 3.48 ± 0.06 y 0.352 ± 0.08 ; Estos valores no son significativamente diferentes ($p = 0.05$).

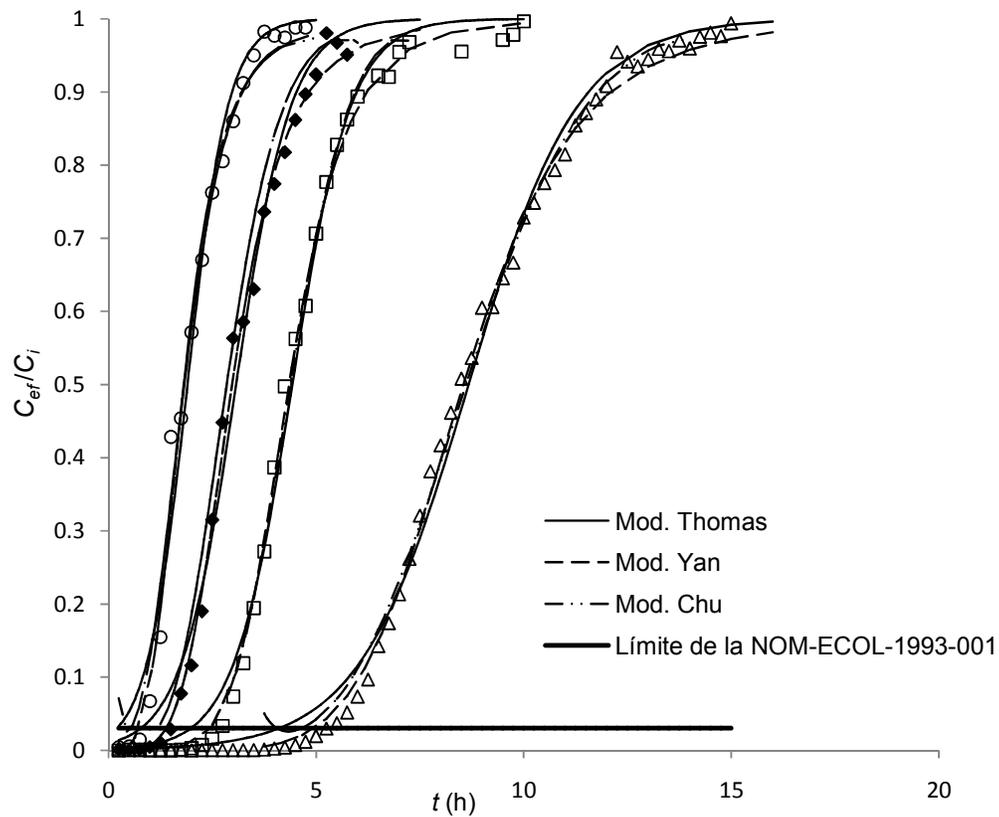
Tabla X.- Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cd^{2+} por *S. sinicola* bajo diferentes densidades de empaque.

Modelo		Densidad		
		100 g L ⁻¹	150 g L ⁻¹	200 g L ⁻¹
Thomas	Q	89.15 ± 0.93	89.65 ± 0.72	88.26 ± 0.59
	K_{th}	0.01 ± 1.79E-04	0.0041 ± 1.20E-04	0.004 ± 1.20E-04
Yan	Q	85.11 ± 0.44	86.05 ± 0.31	85.72 ± 4.71
	a	3.48 ± 0.06	3.67 ± 0.048	0.352 ± 0.082
Chu	t_o	17.67 ± 0.20	21.84 ± 0.19	26.89 ± 0.51
	σ	0.375 ± 5.60E-03	0.352 ± 4.82E-03	0.349 ± 7.54E-03
Bohart-Adams	N_o	9.17 ± 0.09	11.18 ± 0.09	13.83 ± 0.10
	Q	89.16 ± 9.19E-01	89.65 ± 7.17E-01	88.26 ± 5.94E-01
	k	0.01 ± 1.77E-04	0.004 ± 1.22E-04	0.004 ± 1.20E-04
Bohart-Adams	N_o	7.49 ± 0.11	9.06 ± 0.10	11.64 ± 0.13
(Conc. Bajas)	Q	72.83 ± 1.11	72.62 ± 0.77	74.31 ± 0.85
	k	0.01 ± 6.18E-04	0.01 ± 3.32E-04	0.01 ± 4.02E-04

COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE Cu^{2+} POR *S. sinicola* BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE FLUJO

Las curvas de ruptura obtenidas a cada una de las tasas de flujo estudiadas se muestran en la figura 21 A. En esta misma figura se observan las curvas obtenidos a partir del ajuste de los modelos de Thomas, de Yan y de Chu a los datos experimentales (Tabla XII), mientras que en la figura 21 B se observa el ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales a concentraciones bajas (Ecuación 4).

A)



B)

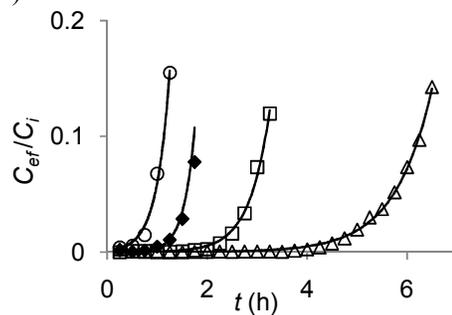


Figura 21. A) Comparación de curvas de remoción de Cu^{2+} por *Sargassum sinicola* empacada en columna bajo diferentes condiciones de flujo: (\circ) 20 mL min^{-1} , (\blacklozenge) 15 mL min^{-1} , (\square) 10 mL min^{-1} , (Δ) 5 mL min^{-1} . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Biomasa = 150 g L^{-1} ; Concentración inicial = 200 mg L^{-1} ; $\text{pH} = 5.4$

El tiempo de ruptura disminuye desde 5 hasta 0.67 h cuando el flujo cambia desde 5 hasta 20 mL min^{-1} , mientras que el tiempo de saturación cambia desde 11.5

hasta 3.17 h en el rango de flujo estudiado (Tabla XI). La capacidad de remoción (q_c) del sistema alcanzó su máximo a un flujo de 10 mL min⁻¹, el cual no es significativamente diferente ($p = 0.05$) del valor de q_c a un flujo de 5 mL min⁻¹. El valor de q_c disminuye un 15% y 20% al cambiar el flujo a 15 y 20 mL min⁻¹, respectivamente.

Tabla XI. Cantidad de metal retenido (q_c) y los tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de *S. sinicola* al remover iones de Cu²⁺ bajo diferentes flujos.

Velocidad (mLmin ⁻¹)	q_c (mg g ⁻¹)	t_r (h)	t_s (h)
5	60.36 ± 4.15	5	11.5
10	62.39 ± 1.91	145	6
15	53.10 ± 1.81	1.25	4.83
20	49.99 ± 3.12	0.667	3.17

Los valores de remoción de Cu²⁺ obtenidos con el ajuste de los modelos de Thomas, de Yan, de Chu y de Bohart – Adams a los datos experimentales se muestran en la tabla XI. Los valores del parámetro t_o , del modelo de Chu disminuyen al aumentar el flujo, desde 8.61 hasta 1.82 h en el rango de flujo estudiado. El valor mínimo de σ de este modelo, se obtiene cuando el flujo es de 10 mL min⁻¹, incrementándose a flujos mayores y menores a este. Los valores de capacidad de remoción obtenidos a partir del modelo de Yan son estadísticamente iguales a los valores de remoción experimentales ($p = 0.05$). Los valores de remoción obtenidos a partir de los modelos de Thomas y de Bohart – Adams, son estadísticamente iguales a los valores experimentales, con excepción de los valores obtenidos al flujo de 15 mL min⁻¹ que son sobreestimados por ambos modelos,. Los valores de las constantes de velocidad de remoción de los modelos de Thomas y de Bohart – Adams, K_{th} y k respectivamente, aumentan al incrementarse el flujo de la solución, desde 0.004 a un flujo de 5 mL min⁻¹ hasta 0.01 a flujos mayores. Lo cual indica que a un flujo de 5 mL min⁻¹ se obtiene la menor velocidad de remoción.

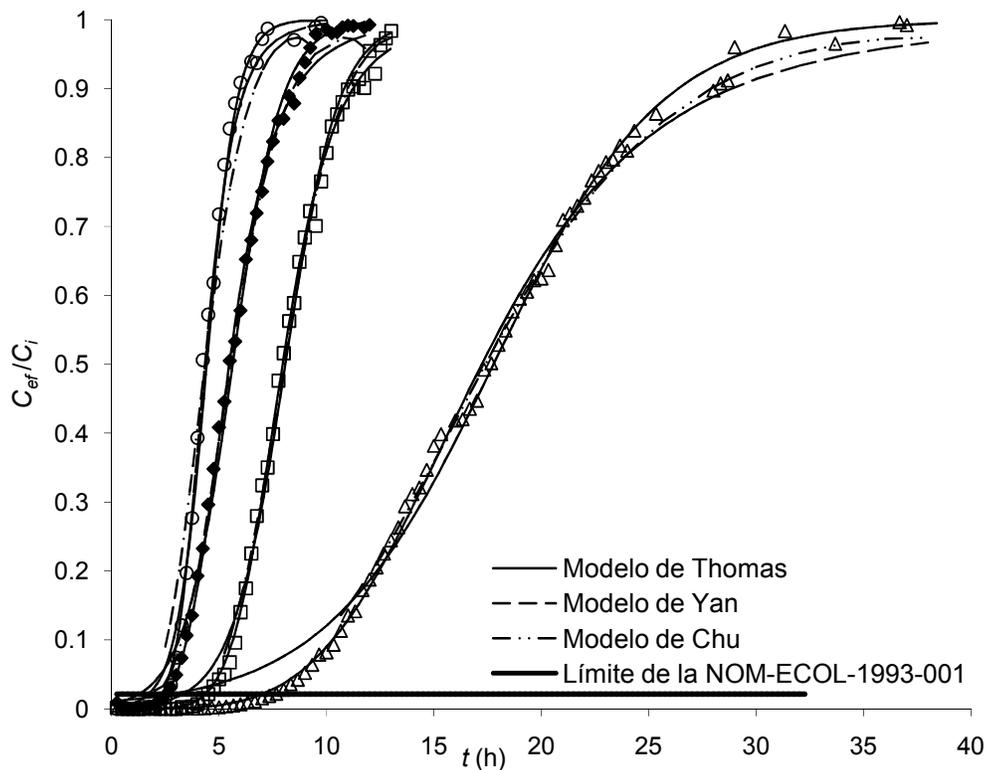
Tabla XII. Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cu^{2+} por *Sargassum sinicola* bajo diferentes condiciones de flujo.

Modelo		Flujo			
		5 mL min ⁻¹	10 mL min ⁻¹	15 mL min ⁻¹	20 mL min ⁻¹
Thomas	Q	60.99 ± 0.31	62.97 ± 0.68	56.61 ± 0.70	51.29 ± 1.06
	K_{th}	0.004 ± 1.26E-04	0.01 ± 4.49E-04	0.01 ± 4.95E-04	0.01 ± 8.21E-04
Yan	Q	60.13 ± 0.16	61.85 ± 0.48	54.99 ± 0.42	48.88 ± 0.76
	a	6.35 ± 0.11	6.16 ± 0.27	4.65 ± 0.15	3.86 ± 0.20
Chu	t_o	8.61 ± 0.04	4.38 ± 0.03	2.85 ± 0.03	1.83 ± 0.04
	σ	0.21 ± 3.88E-03	0.21 ± 5.45E-03	0.27 ± 7.00E-03	0.33 ± 0.01
Bohart-	N_o	9.55 ± 0.042	9.82 ± 0.06	8.88 ± 0.10	8.03 ± 0.17
Adams	Q	61.00 ± 0.27	62.68 ± 0.38	56.68 ± 0.66	51.29 ± 1.06
	k	0.004 ± 1.10E-04	0.01 ± 2.93E-04	0.01 ± 4.66E-04	0.01 ± 8.21E-04
Bohart-	N_o	8.76 ± 0.04	9.12 ± 0.10	6.87 ± 0.04	7.31 ± 0.22
Adams (Conc. Bajas)	Q	55.93 ± 0.28	58.19 ± 0.62	43.87 ± 0.25	46.68 ± 1.41
	k	0.01 ± 1.59E-04	0.01 ± 5.88E-04	0.03 ± 6.21E-04	0.02 ± 2.06E-03

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE Cu^{2+} EN LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE ESTE METAL POR *S. sinicola*

En la figura 22 A se muestran las curvas de ruptura obtenidas al cambiar la concentración del ion Cu^{2+} en la solución de entrada desde 50 hasta 200 mg L^{-1} y manteniendo la velocidad de la solución entrante a 10 mL min^{-1} . En la figura 22 B se observa el ajuste del modelo de Bohart – Adams modificado para concentraciones bajas.

A)



B)

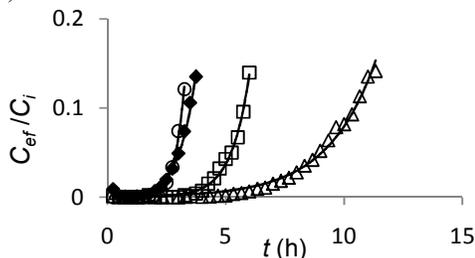


Figura 22. A) Curvas de remoción de Cu^{2+} por *Sargassum sinicola* empacada en un sistema de flujo continuo a diferente concentración inicial: (○) 200 mg mL^{-1} , (◆) 150 mg mL^{-1} , (□) 100 mg mL^{-1} , (Δ) 50 mg mL^{-1} . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Biomasa = 150 g L^{-1} ; Flujo = 10 mL min^{-1} ; pH = 5.4

El tiempo de ruptura disminuye desde 10.33 hasta 2.42 h en el rango de concentraciones estudiadas. Mientras que el tiempo de saturación disminuye desde 28.33 hasta 6 h, cuando la concentración de Cu^{2+} aumenta desde 50 hasta 200 mg L^{-1} . Los valores de remoción q_c observados muestran que en general la remoción del sistema aumenta al aumentar la concentración del ion Cu^{2+} en la solución inicial (Tabla XIII). A una concentración inicial de Cu^{2+} de 200 mg L^{-1} se obtuvo el mayor valor de q_c ($62.39 \pm 1.91 \text{ mg g}^{-1}$), este valor disminuyó alrededor de un 7%, 20% y 14% cuando la concentración inicial de Cu^{2+} cambio a 150, 100 y 50 mg L^{-1} , respectivamente.

Tabla XIII. Cantidad de metal retenido (q_c), tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de *Sargassum sinicola* al remover Cu^{2+} bajo diferentes concentraciones iniciales.

Concentración inicial (mgL^{-1})	q_c (mg g^{-1})	t_r (min)	t_s (min)
50	53.63 ± 1.64	10.334	28.333
100	49.98 ± 0.28	4.167	11.167
150	57.79 ± 2.76	2.75	10.5
200	62.39 ± 1.91	2.417	6

Los valores de remoción de Cu^{2+} obtenidos con el ajuste de los modelos de Thomas, de Yan, de Chu y de Bohart – Adams a los datos experimentales se muestran en la tabla XI. Los valores del parámetro t_o del modelo de Chu aumentan desde 4.36 ± 0.088 hasta 17.40 ± 0.052 h al disminuir la concentración de Cu^{2+} desde 200 hasta 50 mg mL^{-1} . En tanto que el parámetro σ de este modelo muestra su valor mínimo ($0.22 \pm 3.58\text{E-}03$) cuando la concentración inicial (C_i) de Cu^{2+} es de 100 mg L^{-1} y su máximo ($0.29 \pm 2.76\text{E-}03$) cuando la C_i es de 50 mg L^{-1} , mientras que no muestra diferencia significativa entre sus valores a las concentraciones de 200 y 150 mg L^{-1} (Tabla XIV). Los valores de capacidad de remoción obtenidos a partir del ajuste de los modelos de de Thomas, de Yan y de Bohart – Adams muestran valores estadísticamente iguales a los valores experimentales (Tabla XIV). Por otra parte los valores de velocidad de remoción, K_{th} y k de los modelos de Thomas y de Bohart – Adams, muestran el mismo valor en todo el rango de concentraciones estudiadas. Esto indica que la concentración de Cu^{2+} no afecta a la velocidad de la remoción.

Tabla XIV. Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cu^{2+} por *Sargassum sinicola* bajo diferentes concentraciones iniciales.

Modelo		Concentración			
		200 mg mL ⁻¹	150 mg mL ⁻¹	100 mg mL ⁻¹	50 mg mL ⁻¹
Thomas	Q	62.96 ± 0.68	58.26 ± 0.32	50.15 ± 0.206	53.10 ± 0.263
	Kth	0.01 ± 4.49E-04	0.01 ± 1.56E-04	0.01 ± 2.30E-04	0.01 ± 1.33E-04
Yan	Q	61.85 ± 0.48	56.65 ± 0.22	49.35 ± 0.116	51.47 ± 0.143
	a	6.16 ± 0.27	4.91 ± 0.08	6.38 ± 0.086	4.26 ± 0.05
Chu	t_o	4.36 ± 0.09	5.55 ± 0.02	8.03 ± 0.029	17.40 ± 0.052
	σ	0.27 ± 9.13E-03	0.27 ± 3.03E-03	0.22 ± 3.58E-03	0.29 ± 2.76E-03
Bohart-	N_o	9.74 ± 0.05	9.13 ± 0.05	7.86 ± 0.032	8.32 ± 0.041
Adams	Q	62.19 ± 0.32	58.26 ± 0.33	50.15 ± 0.204	53.10 ± 0.262
	k	0.01 ± 2.63E-04	0.01 ± 1.56E-04	0.01 ± 2.30E-04	0.01 ± 1.33E-04
Bohart-	N_o	9.09 ± 0.10	8.24 ± 0.13	7.29 ± 0.051	7.08 ± 0.068
Adams (Conc. Bajas)	Q	58.02 ± 0.64	52.60 ± 0.85	46.53 ± 0.324	45.23 ± 0.437
	k	0.01 ± 6.12E-04	0.01 ± 5.36E-04	0.02 ± 4.51E-04	0.01 ± 3.75E-04

EFFECTO DE LA DENSIDAD DE EMPAQUE EN LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE Cu^{2+} POR EL ALGA *S. sinicola*

En el caso de la remoción Cu^{2+} se determinó la capacidad de remoción del sistema a las densidades de 100, 150 y 200 g L^{-1} . Las curvas de ruptura obtenidas se muestran en la figura 23 A, en la figura 23 B se observa el ajuste del modelo de Bohart – Adams modificado para concentraciones bajas.

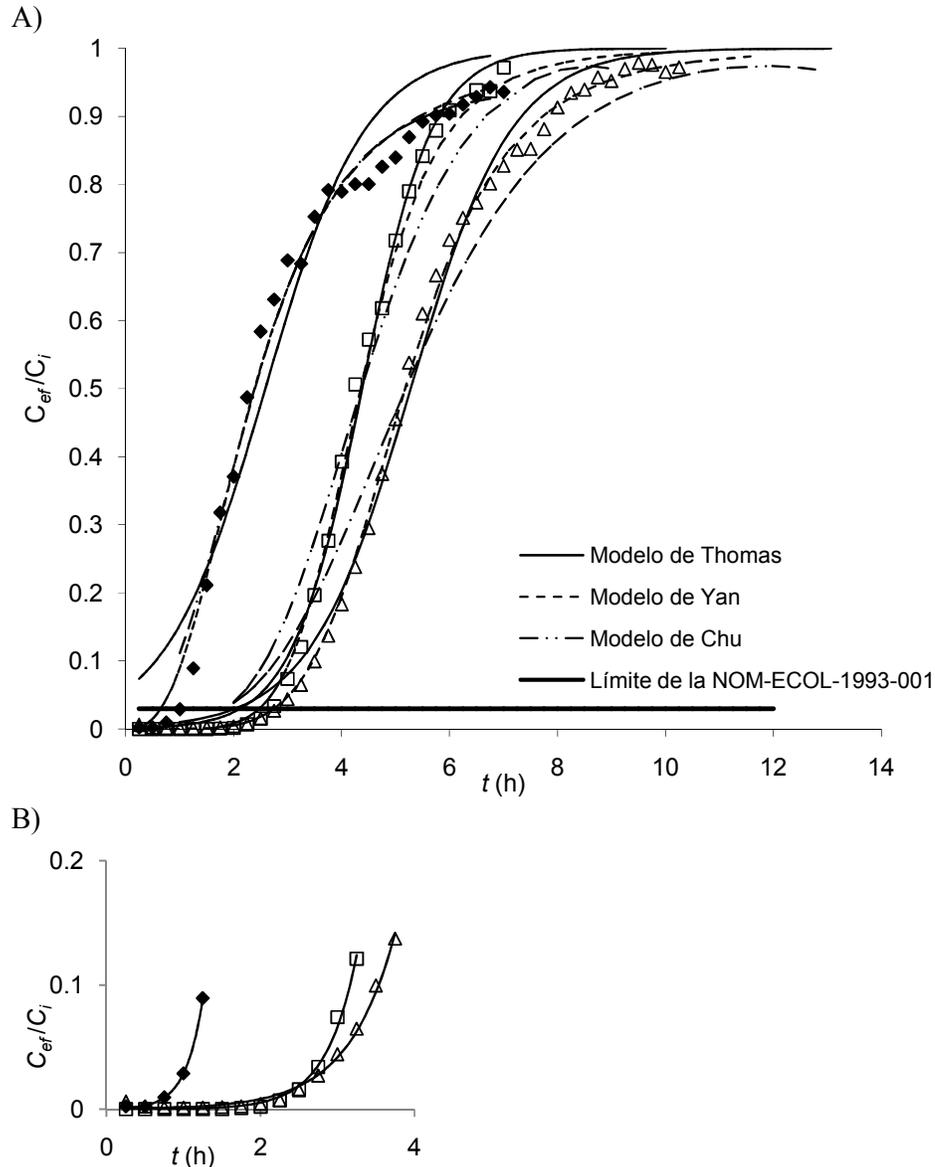


Figura 23. A) Curvas de remoción de Cu^{2+} por *Sargassum sinicola* empacada en un sistema de flujo continuo al incrementarse la densidad de empaque: (◆) 100 g L^{-1} , (□) 150 g L^{-1} , (Δ) 200 g L^{-1} . B) Ajuste del modelo de Bohart – Adams a los datos experimentales con concentraciones bajas. Flujo = 10 mL min^{-1} ; Concentración = 200 mg L^{-1} ; pH = 5.4

Al incrementarse la densidad de empaque de 100 hasta 200 g L⁻¹, los tiempos de ruptura se incrementan de 1.5 hasta 4 h y los de saturación disminuyen de 9.5 hasta 8 h. Los valores de q_c observados al cambiar la densidad de empaque muestran que la mayor remoción de Cu²⁺ (62.39 ± 1.91 mg g⁻¹), se obtiene a una densidad de 150 g L⁻¹. Este valor disminuye alrededor de un 13% y 11% al disminuir la densidad a 100 g L⁻¹ y al aumentar a 200 g L⁻¹, respectivamente (Tabla XV).

Tabla XV. Cantidad de metal retenido (q_c) y los tiempos de ruptura (t_r) y saturación (t_s) de la columna empacada de *Sargassum sinicola* al remover iones de Cu²⁺ bajo diferentes densidades de empaque.

Densidad de empaque (g L ⁻¹)	q_c (mg g ⁻¹)	t_r (h)	t_s (h)
100	54.23 ± 2.00	1.5	9.5
150	62.39 ± 1.91	2.42	6
200	55.39 ± 3.47	4	8

Los valores de remoción de Cu²⁺ obtenidos con el ajuste de los modelos de Thomas, de Yan, de Chu y de Bohart – Adams a los datos experimentales se muestran en la tabla XVI. Los valores del parámetro t_o del modelo de Chu aumentan de 2.39 ± 0.05 hasta 5.19 ± 0.07 h en el rango de densidad estudiado. En cuanto al parámetro σ de este modelo, se observó su valor máximo (0.40 ± 0.01) a una densidad de 100 g L⁻¹ y el mínimo (0.27 ± 0.008) a una densidad de 150g L⁻¹(Tabla XVI). Los valores de capacidad de remoción obtenidos a partir del ajuste de los modelos de Thomas y de Bohart – Adams muestran valores estadísticamente iguales ($p = 0.05$) a los valores experimentales (Tabla XIV). Los valores de velocidad de remoción K_{th} , del modelo de Thomas no muestran diferencia significativa en el rango de densidad estudiado ($p = 0.05$). En tanto que el parámetro k del modelo de Bohart – Adams muestra su máximo (0.08 ± 4.17 E-04) a la densidad de 150 g L⁻¹, sin embargo, los valores de este parámetro no muestran diferencia significativa ($p = 0.05$) entre las densidades de 100 y 200 g L⁻¹. Esto indica, de acuerdo al modelo de Thomas, que la densidad no afecta la velocidad de remoción, sin embargo de acuerdo al modelo de Bohart – Adams, la mayor velocidad de remoción se alcanza con una densidad de 150 g L⁻¹.

Tabla XVI. Valores de los parámetros obtenidos al aplicar los modelos matemáticos a los datos experimentales de remoción de Cu^{2+} por *Sargassum sinicola* bajo diferentes densidades de empaque.

Modelo		Densidad		
		100 g L ⁻¹	150 g L ⁻¹	200 g L ⁻¹
Thomas	Q	53.34 ± 1.851	62.98 ± 0.681	54.77 ± 0.362
	K_{th}	0.01 ± 5.39E-04	0.01 ± 4.49E-04	0.01 ± 1.95E-04
Yan	Q	49.21 ± 0.759	61.85 ± 0.483	53.69 ± 0.201
	a	2.67 ± 0.098	6.16 ± 0.265	5.49 ± 0.097
Chu	t_o	2.39 ± 0.046	4.37 ± 0.078	5.19 ± 0.073
	σ	0.40 ± 0.010	0.27 ± 0.008	0.31 ± 0.004
Bohart-Adams	N_o	5.48 ± 0.19	9.75 ± 0.008	11.26 ± 0.074
	Q	53.35 ± 1.848	62.24 ± 0.068	54.77 ± 0.630
	k	0.01 ± 5.39E-04	0.08 ± 4.17E-04	0.01 ± 1.95E-04
Bohart-Adams	N_o	3.79 ± 0.033	9.09 ± 0.099	10.56 ± 0.119
(Conc. Bajas)	Q	36.84 ± 0.282	58.02 ± 0.847	51.35 ± 1.015
	k	0.03 ± 6.73E-04	0.01 ± 6.12E-04	0.01 ± 3.46E-04

CAPACIDAD DE REMOCIÓN MÁXIMA DE Cd^{2+} Y Cu^{2+} EN SISTEMA DE FLUJO CONTINUO

El modelo de Langmuir se utilizó para obtener capacidad de remoción máxima de *S. sinicola* en el sistema continuo. En la figura 24 se observan las isotermas de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} obtenidas en sistema continuo, así como la curva teórica obtenida mediante el ajuste de los datos al modelo de Langmuir. El valor de capacidad máxima de remoción de Cd^{2+} (Q_{max}) obtenido es de $95.16 \pm 2.82 \text{ mg g}^{-1}$ con un valor de afinidad (b) de 5.10 ± 3.99 . En tanto que para la remoción de Cu^{2+} se obtuvo un valor de Q_{max} de $60.40 \pm 2.94 \text{ mg g}^{-1}$, con un valor de afinidad (b) de 0.38 ± 0.22 . Los valores de Q_{max} obtenidos en el sistema continuo son mayores que los valores obtenidos en el sistema estático, aproximadamente un 34% y 20% mayor para la remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} , respectivamente.

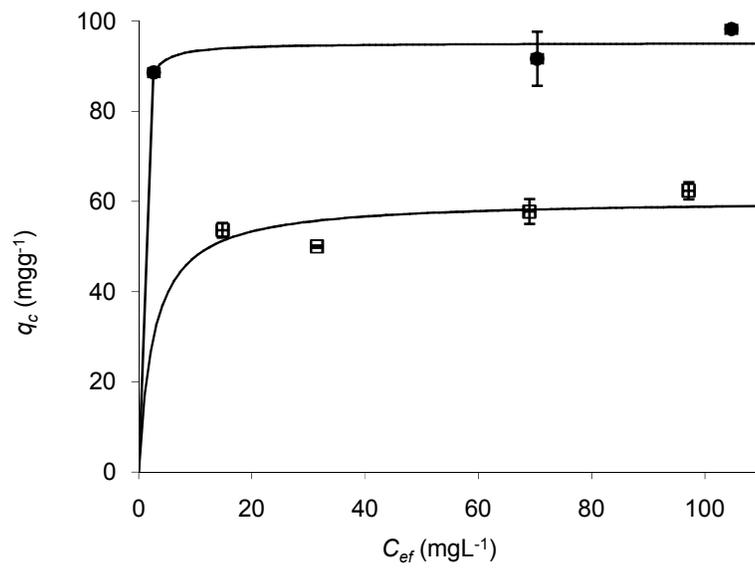


Figura 24. Isotherma de remoción de Cd^{2+} (●) y Cu^{2+} (□) en sistema continuo. Las líneas muestran los datos calculados a partir del modelo de Langmuir.

DISCUSIÓN

CONCENTRACIÓN DE Cd²⁺ Y Cu²⁺ EN *S. sinicola* Y ESPECIES ASOCIADAS EN DISTINTOS SITIOS DEL NORESTE DE LA BAHÍA DE LA PAZ

Se determinó la concentración de Cd²⁺ y Cu²⁺ en *S. sinicola* y especies asociadas en distintos sitios del noreste de la Bahía de La Paz, debido a que información previa indica la presencia de estos metales en organismos de esta zona; Méndez *et al.* (2006) reportan concentraciones de Cd²⁺ desde 3.2 hasta 11.1 mg kg⁻¹ en almejas *Megapitaria squalida*. Los resultados de este trabajo corroboran la presencia de este metal y muestran diferencias significativas ($p = 0.05$) en las concentraciones de Cd²⁺ encontradas en los sitios de recolecta. Las concentraciones de Cd²⁺ observadas en las algas recolectadas en 2009, en los sitios de Tarabillas, San Juan de la Costa y Califin, así como las algas recolectadas en los sitios de Tarabillas, Saladito, San Juan de la Costa, Piedras coloradas (a excepción de *Ulva* sp. recolectada en éste último sitio), se encuentran por arriba de los valores promedio (0.92 ± 1.32 mg kg⁻¹) reportados para algas de cinco regiones del mundo (Baoli y Congquiang, 2004). Sin embargo, estos valores, con excepción de los mostrados por *S. sinicola* de San Juan de la Costa del 2009, los determinados en las especies café y rojas en el sitio de San Juan de la Costa y los ejemplares de *Padina* sp. y *Ahnfeltia* sp. recolectados en Piedras Coloradas en el 2010, se encuentran dentro del intervalo reportado en algas creciendo en zonas de surgencia, como Bahía Magdalena en el lado Pacífico de la Península de Baja California (Riosmena – Rodríguez *et al.*, 2010) donde se reportaron concentraciones de este metal en el rango desde no detectable hasta 4.8 mg kg⁻¹, y en la Playa de El Monteón en la parte este del golfo donde la concentración promedio reportada es de 5.6 mg kg⁻¹ (Páez – Osuna *et al.*, 2000). Las concentraciones de Cd²⁺ en *S. sinicola* colectada en San Juan de la Costa son similares a las reportados en el alga parda *Padina durvillaei* de Santa Rosalía (1.45 a 9.1 mg kg⁻¹) (Rodríguez – Figueroa *et al.*, 2009), donde se presentan eventos de surgencias y se encuentra afectada por la minería del cobre. Sin embargo, este valor es menor que lo reportado en algas café y rojas de los sitios a lo largo de la costa de Chile que se ven afectados tanto por surgencias como por la minería del cobre, donde se han reportado concentraciones de cadmio de hasta 17.8 mg kg⁻¹ en *Ahnfeltiopsis* sp. (Blanco *et al.*, 2001; Andrade *et al.*, 2006).

Las diferencias en la concentración de Cd^{2+} entre las especies colectadas en el mismo sitio, podría derivarse de diferencias en las tasas metabólicas o, más probablemente, a la afinidad de cada especie para este metal. La absorción de metales traza en las algas vivas se produce en dos fases: (1) los iones se unen a ligandos inertes que se encuentran en la superficie celular, este un proceso rápido y reversible y no requiere de energía, (2) los iones se unen, a menudo de forma irreversible, a la pared celular o se asimilan activamente en el espacio intracelular (Wilde y Benemann, 1993; Knauer *et al.*, 1997). La segunda fase de la absorción de metales traza en las algas se relaciona con la composición química de la pared celular, que es diferente entre las algas verdes, rojas y café, ya que presentan componentes que poseen afinidades particulares para cada ión metálico. Estas diferencias se relacionan con la capacidad de bioacumulación de las algas. La pared celular de las algas verdes presenta celulosa, xilanos y mananos; las algas rojas presentan celulosa, xilanos y galactanos sulfatados (agar, porfiranos, furcellaranos, carragenanos); las algas café presentan celulosa, alginatos y fucoidan (Davis, 2003). Mientras que las diferencias en la concentración de Cd^{2+} entre los sitios pueden ser debido a las diferencias en las condiciones ambientales que existen entre ellos. La capacidad de secuestrar metales por las algas vivas se ve afectada por una variedad de factores, tales como temperatura, salinidad, luz, pH, la disponibilidad de nitrógeno, los cambios de temporada, la edad, los procesos metabólicos y la afinidad del organismo para cada elemento (Sánchez – Rodríguez *et al.*, 2001; Davis *et al.*, 2003). Adicionalmente, esta capacidad también depende de otros dos factores principales, la biodisponibilidad de los metales en el agua circundante y la capacidad de absorción de las algas (Malea y Haritonidis, 1999).

Por otra parte, los valores de concentración de Cu^{2+} encontrados en los todos los ejemplares colectados en este trabajo se encuentran dentro del rango de valores reportados en diferentes regiones del mundo (Baoli y Congquiang, 2004; Riosmena – Rodríguez *et al.*, 2010; Páez – Osuna *et al.*, 2000). En contraste, se han reportado concentraciones de Cu^{2+} en algas de zonas contaminadas por este metal de hasta 400 mg Kg^{-1} en *Padina durvillaei* de la zona minera de Santa Rosalía, en el Golfo de California, y de hasta $1609.2 \text{ mg Kg}^{-1}$ en *Glossophora kunthii* de la zona minera Chile (Rodríguez – Meza, 2005; Andrade *et al.*, 2006).

La capacidad de acumulación de metales en algas vivas y no-vivas está fuertemente influenciada por la forma iónica del metal en la solución. Además, en ambientes marinos, la acumulación de los metales está influenciada por la presencia de otros metales divalentes, que compiten para ocupar los sitios activos de las algas. Trabajos anteriores mostraron que la capacidad de remoción de Cd^{2+} cadmio en *S. sinicola* está notablemente disminuida por el incremento de la salinidad, al parecer debido la formación de complejos de los iones de Cd^{2+} con los iones de Cl^- en el agua de mar, pero esto no sucede en el caso de la remoción de Cu^{2+} (Patrón – Prado *et al.*, 2010). Estas interferencias se evitan en las pruebas de laboratorio, por lo tanto, biosorción de Cd^{2+} por las algas no-vivas puede ser mayor que la acumulación de algas vivas. Mientras que la remoción de Cu^{2+} puede aumentar al aumentar la concentración de este metal en el medio, aun en el medio natural con la presencia de otros metales, como lo evidencian las concentraciones encontradas en las algas de sitios contaminados por este metal.

CAPACIDAD MÁXIMA DE REMOCIÓN DE Cd^{2+} Y Cu^{2+} DE *S. sinicola* Y *S. lapazeanum* EN UN SISTEMA BATCH

Las algas *S. sinicola* y *S. lapazeanum* recolectadas en el sitio Califin en 2009 se utilizaron en los experimentos de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} . De acuerdo al modelo de Langmuir la capacidad máxima de remoción de Cd^{2+} del alga *S. sinicola* es menor a la encontrada en el alga *S. lapazeanum*. Sin embargo, la afinidad de *S. sinicola* es mayor que la afinidad de *S. lapazeanum*. Estas diferencias en la capacidad y afinidad por el Cd^{2+} se pueden atribuir a la naturaleza química y el número de los sitios de unión de metales, tales como grupos carboxilo, éter, alcohol, y los grupos amino, presentes en las paredes celulares de las algas (Willians *et al.*, 1998; Sheng *et al.*, 2004). Ambas especies mostraron valores inferiores de Q_{max} que otras algas café, como *Fucus spiralis*, pero mayor que algunas algas verdes, como *Chaetomorpha linum* y *Ulva* sp., y algas rojas, como *Asparagopsis armata* (Tabla XVII).

En cuanto a la capacidad de remoción máxima de Cu^{2+} por el alga *S. sinicola*, se encontró que tanto el valor de Q_{max} como el de la constante b fueron menores que los determinados para *S. lapazeanum*. El valor de Q_{max} encontrado para *S. sinicola* es mayor que lo reportado para algas como *Ulva* sp. y *Gracilaria* sp.; sin embargo, es menor que

lo reportado para algunas algas café, como *Padina* sp. y *Sargassum* sp. (Tabla XVII). *S. lapazeanum* mostró un valor de Q_{max} similar a otras especies de *Sargassum*, pero menor a la capacidad reportada para el alga *Padina* sp.

Al aplicar los datos obtenidos a partir del modelo de Langmuir (ecuación 5) para *S. sinicola* y *S. lapazeanum*, se puede calcular con la ecuación 10 la cantidad de alga necesaria para producir una concentración final (C_f) de 1 mg L⁻¹ en función de la concentración inicial (C_i) de cada uno de los metales. Aunque *S. lapazeanum* tiene una mayor capacidad de remoción de Cd²⁺ que *S. sinicola*, esta última supera a *S. lapazeanum* debido al mayor valor de b . El alga *S. sinicola* tiene menor capacidad de biosorción que *S. lapazeanum* pero la afinidad por el Cd²⁺ hace a *S. sinicola* más adecuada. Esto no es evidente si se comparan las dos especies de algas exclusivamente sobre la base del parámetro Q_{max} . Sin embargo, en el caso de la remoción de Cu²⁺ *S. lapazeanum* supera a *S. sinicola* debido a que tanto el valor de Q_{max} como el de b de *S. lapazeanum* son mayores.

Tabla XVII. Capacidad máxima de remoción de Cd²⁺ y Cu²⁺ (Q_{max}) reportada para algunas algas.

	Especie	Q_{max} Cd (mg g ⁻¹)	Q_{max} Cu (mg g ⁻¹)	Referencia
Alga Verde	<i>Codium vermilara</i>	21.8	--	Romera <i>et al.</i> 2007
	<i>Chaetomorpha linum</i>	53.95	--	Hashim y Chu 2004
Alga Verde	<i>Spirogyra insignis</i>	22.9	--	Romera <i>et al.</i> 2007
	<i>Ulva</i> sp.	65.19	47.659	Sheng <i>et al.</i> 2004
Alga Café	<i>Fucus spiralis</i>	114.9	--	Romera <i>et al.</i> 2007
Alga Café	<i>Padina</i> sp.	84.3	72.442	Sheng <i>et al.</i> 2004
	<i>Sargassum baccularia</i>	83.17	--	Hashim y Chu 2004
	<i>Sargassum fluitans</i>	106.79	50.832	Davis <i>et al.</i> 2004
	<i>Sargassum lapazeanum</i>	71.20	62.539	Este trabajo
	<i>Sargassum sinicola</i>	62.42	49.626	Este trabajo
	<i>Sargassum vulgare</i>	88.79	59.092	Davis <i>et al.</i> 2000
	<i>Sargassum</i> sp.	85.42	62.910	Sheng <i>et al.</i> 2004
Alga Roja	<i>Asparagopsis armata</i>	32.3	--	Romera <i>et al.</i> 2007
Alga Roja	<i>Chondrus crispus</i>	75.2	--	Romera <i>et al.</i> 2007
	<i>Gracilaria edulis</i>	26.97	--	Hashim y Chu 2004
	<i>Gracilaria</i> sp.	33.72	37.492	Sheng <i>et al.</i> 2004
Otros	Carbón activado	19.5	20.8	Madhava-Rao <i>et al.</i> 2006
	Zeolita (Clinoptilolita)	4.22	25.76	Sprynskyy <i>et al.</i> 2006
	Resina Lewatit CNP80	146.16	269.76	Pehlivan y Altun 2007

-- no reportada

La concentración de alginato en el alga *S. lapazeanum* es menor a la reportada para otras especies del género y menor que la encontrada en *S. sinicola*, cuya concentración de alginato es mayor que las reportadas para esta especie por Pérez – Reyes (1997) y Yabur *et al.* (2007), 16.8 % y 15%, respectivamente, recolectadas en la zona de San Juan de la Costa. Sin embargo, la concentración encontrada en esta especie es similar al 20.5 % reportado para *S. oligoscystum* por Davis *et al.* (2004), pero es menor que el 26% reportado por Hernández – Carmona (1985) para *S. sinicola*. Estas diferencias pueden ser el resultado de la variación en la concentración de alginatos entre especies y entre localidades, o a las fluctuaciones anuales o estacionales (Hernández – Carmona, 1985; Pérez – Reyes, 1997). En especies de Sargassum se ha observado que la variación estacional en el contenido y calidad de los alginatos está asociada a la temperatura y a la disponibilidad de nutrientes, encontrándose valores mínimos de contenido de alginato durante los meses de verano (Hernández – Carmona, 1985; Rodríguez – Montesinos, 1991; Camacho y Hernández – Carmona, 2012)

Al trabajar con *S. vulgaris*, Sheng *et al.* (2004) encontraron que los grupos funcionales dominantes en la biosorción de metales pesados son los grupos carboxilo. Se determinó que el mecanismo principal de retención de Cd^{2+} fue la quelación por los grupos carboxilo de los alginatos. De acuerdo a lo anterior, la menor concentración de alginato en *S. lapazeanum* debe significar una menor capacidad para secuestrar Cd^{2+} y Cu^{2+} que *S. sinicola*. Sin embargo, se observó lo contrario en este trabajo. Por otra parte, se observó que la concentración de ácidos carboxílicos es mayor en el alga *S. lapazeanum* que en *S. sinicola* ($2.665 \pm 0.073 \text{ mmol g}^{-1}$ y $2.403 \pm 0.038 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente), lo que explicaría el que *S. lapazeanum* presentó la mayor capacidad de remoción de los dos metales estudiados. Sin embargo, el hecho de que *S. sinicola* presentó una mayor concentración de alginato no concuerda con la menor concentración de ácidos carboxílicos encontrada en esta especie con respecto a *S. lapazeanum*. Esto sugiere que la técnica utilizada para la de extracción de alginato no es la más adecuada para esta especie en particular y que el contenido de este compuesto en el alga es mayor al estimado. Alternativamente, es posible que *S. lapazeanum* presente moléculas diferentes al alginato que también contengan ácidos carboxílicos y que contribuyan en la remoción de los metales. Además, las diferencias en la capacidad de remoción de *S.*

sinicola y *S. lapazeanum* podrían estar relacionadas con diferencias en la composición química de los alginatos o con la presencia de otros compuestos en las algas, como los fucoidanos, que contribuyen a la retención de metal. Smidsrod y Haug (1968) mencionan que la afinidad del alginato de cationes bivalentes aumenta con el incremento de residuos de ácido gulurónico. Sólo la investigación puede aclarar si la mayor capacidad de biosorción de *S. lapazeanum* está relacionada con la composición de sus alginatos.

EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE Cd^{2+} Y Cu^{2+} EN UN SISTEMA DE FLUJO CONTINUO: FLUJO DE LA SOLUCIÓN, CONCENTRACIÓN INICIAL DEL METAL A REMOVER Y DENSIDAD DE EMPACADO.

Al investigar la eficiencia de remoción de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} por el alga *S. sinicola* bajo diferentes condiciones de flujo, se observó que el sistema puede remover hasta el 99% de ambos iones; sin embargo, el tiempo que el sistema puede mantener esta tasa de remoción depende de la velocidad de la solución. En el presente estudio se observó que, al aumentar la velocidad de la solución, disminuyen los tiempos de ruptura y saturación de la columna, ambos directamente relacionados con la capacidad máxima de remoción. Esto mismo fue observado por Brady *et al.* (1999) al estudiar la biosorción de Cu^{2+} por el hongo *Rhizopus arrhizus*, por Gokhale *et al.* (2009) quienes estudiaron la remoción de Cr por *Spirulina platensis* inmovilizada en alginato, y por Naja y Volesky (2006) al estudiar la remoción de Cu^{2+} por el alga *S. fluitans*. Naja y Volesky (2006) atribuyen este desempeño a que, a mayores velocidades de la solución, los iones metálicos no tienen suficiente tiempo para penetrar y reaccionar con los sitios activos del alga.

De acuerdo a lo antes mencionado, se esperaría que cuanto menor sea el flujo de la solución mayor será la capacidad de remoción del sistema. Los resultados obtenidos en el presente trabajo concuerdan con este supuesto si se considera solamente el cambio en la capacidad de remoción entre los flujos de 10 a 20 mL min^{-1} , intervalo en el cual la remoción de Cd^{2+} disminuye hasta un 11%, mientras que la remoción de Cu^{2+} disminuye hasta un 20%. Sin embargo, este supuesto no se cumple si se consideran las

capacidades de remoción obtenidas al disminuir el flujo de 10 a 5 mL min⁻¹. A diferencia del incremento en la capacidad de remoción que se esperaría, en este intervalo se observa un decremento de la capacidad de remoción de ambos metales por el alga, 16 % en el caso del Cd²⁺ y 3% en caso del Cu²⁺, sin que este último sea estadísticamente significativo ($p = 0.05$) del valor de remoción obtenido a un flujo de 10 mL min⁻¹. No se encontraron reportes en los que se indique un comportamiento similar al observado, por lo que podría considerarse este un dato anómalo que debiera ser confirmado mediante la determinación de la capacidad de remoción del sistema a flujos menores a los estudiados.

Los resultados obtenidos al cambiar la concentración inicial del ion metálico en la solución indican que, pese a que el tiempo de ruptura aumenta, la capacidad de remoción por *S. sinicola* disminuye al disminuir la concentración inicial de los metales en la solución. Estos resultados concuerdan con los reportes de remoción por algas y algunos otros adsorbentes (Da Silva *et al.*, 2002; Lodeiro *et al.* 2006; Naja y Volesky, 2008). El incremento en la capacidad de remoción del sistema al incrementar la concentración del metal en la solución se ha atribuido a que esto incrementa también la probabilidad de interacción entre los sitios activos y los iones metálicos; además de que una mayor concentración de los iones metálicos aumenta el impulso para vencer a la resistencia de transferencia de masa de los iones entre la fase líquida y sólida (Oztürk *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2005).

Al comparar el desempeño del sistema con lo reportado para otras especies, se observó que *S. sinicola* presenta una capacidad de remoción de Cu²⁺ dentro del rango de capacidades reportadas para otras algas café y mayor que lo reportado para algunos hongos (Tabla XVIII).

Se debe considerar que las condiciones de los experimentos y los modelos matemáticos utilizados por dichos investigadores son diferentes al evaluado en el presente trabajo. Por lo tanto, la comparación entre trabajos es relativa, de manera que las diferencias observadas entre los valores de Q_{max} pueden ser mayores o menores de lo que aparentan. Por ejemplo, Kratochvil *et al.* (1995) reportan un valor de Q_{max} de 61.5 mg g⁻¹, 1.4% menor al encontrado en el presente trabajo, pero la concentración inicial de Cu²⁺ utilizada por estos investigadores es de 35 mg L⁻¹ mientras que en el presente estudio fue de 200 mg L⁻¹.

Tabla XVIII. Comparación de la capacidad de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} por diferentes biosorbentes empacadas en columna.

Especie	Q_{max} (mg g^{-1})	C_i (mgL^{-1})	Velocidad (mL min^{-1})	Referencia
Cadmio				
<i>Sargassum muticum</i>	108	50	20	Lodeiro <i>et al.</i> 2006
<i>Sargassum sinicola</i>	98.21	35	10	Este trabajo
<i>Synechococcus</i> sp.	74.87	10	5	Saeed e Iqbal 2006
Amberlita IRC-718	119.1	600	1	Malla <i>et al.</i> 2002
Cobre				
<i>Sargassum fluitans</i>	61.5	35	10	Kratochvil <i>et al.</i> 1995
<i>Sargassum</i> sp.	113.41	202.363	6	Da Silva <i>et al.</i> 2002
<i>Sargassum fluitans</i>	69.88	190.909	20	Naja y Volesky 2006
<i>Sargassum sinicola</i>	62.39	200	10	Este trabajo
<i>Aspergillus niger</i>	13.74	10	1.6	Mukhopadhyay <i>et al.</i> 2008
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	27	200	1	Godjevargova <i>et al.</i> 2004
<i>Rhizopus delemar</i>	34.8	317.73	1	Tsekova y Petrov 2002

El ajuste de los datos de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} en columna al modelo de Langmuir muestran que la remoción de los iones es mayor en este sistema que en el sistema batch, aproximadamente un 34% y 20% para Cd^{2+} y Cu^{2+} , respectivamente. Da Silva *et al.* (2002) observaron el incremento de 64.5% en la capacidad de remoción de Cu^{2+} por *Sargassum* sp. en un sistema de columna con respecto a un sistema batch. Estas diferencias en la capacidad de remoción de *S. Sinicola* en sistema batch y de flujo continuo pueden ser atribuidas a las diferencias inherentes de ambos sistemas. En el sistema batch los iones liberados por el alga se mantienen en solución, lo que puede causar interferencia en el proceso de remoción del metal; en el sistema de flujo continuo los iones son arrastrados por la solución que sale de la columna, lo que permite mantener las condiciones de remoción fijas durante todo el proceso (Da Silva *et al.*, 2002).

Debe tomarse en cuenta que a pesar de que el alga puede retener mayor masa de Cd^{2+} que de Cu^{2+} , 98.21 mg g^{-1} contra 62.39 mg g^{-1} , respectivamente. Sin embargo en término de número de átomos retenidos, estas capacidades corresponden a 0.874 mmol g^{-1} y 0.982 mmol g^{-1} para Cd^{2+} y Cu^{2+} , respectivamente. *S. sinicola* logra retener más átomos de Cu^{2+} que de Cd^{2+} , lo cual puede ser debido a las diferencias entre estos elementos, tales como el radio atómico ($\text{Cd}^{2+} = 1.54 \text{ \AA}$, $\text{Cu}^{2+} = 1.25 \text{ \AA}$), la

electronegatividad ($\text{Cd}^{2+} = 1.7$, $\text{Cu}^{2+} = 1.9$) y el índice de enlace covalente. Este último parámetro combina los valores de radio atómico y electronegatividad (Han *et al.*, 2006). Vilar *et al.* (2008) proponen que en general a mayor valor del índice de enlace covalente, mayor es su potencial para formar enlaces covalentes con ligandos biológicos. El índice de enlace covalente de Cd^{2+} y Cu^{2+} es 5.2 y 6.32, respectivamente. De acuerdo a lo anterior Cu^{2+} tiene mayor posibilidad de unirse a los sitios activos en el alga que Cd^{2+} .

El mayor valor de remoción (q_c) de Cd^{2+} por *S. sinicola* se obtuvo a una densidad de empaque de 150 g L^{-1} ; sin embargo, los valores de q_c obtenidos a las densidades de 100 g L^{-1} a 200 g L^{-1} no mostraron diferencia significativa con respecto al primero ($p = 0.05$), pero si entre ellos ($p = 0.05$). La mayor capacidad de remoción de Cu^{2+} se observó a la densidad de 150 g L^{-1} , los valores de q_c obtenidos a las densidades de 100 g L^{-1} a 200 g L^{-1} fueron significativamente menores ($p = 0.05$). Esto puede ser debido a que a densidades bajas aumenta la cantidad de espacios vacíos en la columna y consecuentemente disminuye la probabilidad de contacto entre el contaminante y el alga, por lo que se esperaría que al aumentar la densidad aumentara la capacidad de remoción del sistema; sin embargo, esto no sucede cuando la densidad aumentó de 150 a 200 g L^{-1} . A densidades altas se genera mayor resistencia al paso de la solución a través de la columna, lo que ocasiona una menor dispersión del metal en la columna y, por lo tanto, disminuye también la posibilidad de contacto entre el metal y los sitios activos del alga. Este mismo efecto de la densidad sobre la capacidad de remoción ha sido observado por Pradhan y Rai (2000) al estudiar la remoción del Cu^{2+} por *Microcystis* sp. inmovilizada en alginato. Se ha propuesto que este efecto puede ser debido a que se limita la disponibilidad del metal, o bien que las interacciones electrostáticas aumentan al punto que se presenten interferencias entre los sitios activos a altas densidades (Fourest y Roux, 1992).

En cuanto a los modelos matemáticos utilizados, se obtuvieron R^2 mayores a 0.94 en todos los casos, lo que representa buenos ajustes, por lo que la decisión de utilizar uno u otro modelo depende de la información que se desea obtener. Si sólo se desea obtener una medida de la capacidad de remoción del sistema, los modelos de Thomas, de Yan y de Bohart – Adams son los más adecuados. A pesar de que el modelo de Yan es simple, se ajusta mejor a los datos experimentales tanto a concentraciones

bajas como a concentraciones de saturación. Sin embargo, los valores de capacidad de remoción obtenidos con este modelo subestiman los datos experimentales en general. Esto concuerda con lo reportado por Vijayaraghavan y Yun (2008). Los valores del parámetro a muestran una tendencia a disminuir al incrementarse el flujo, pero no se observó una tendencia al cambiar la concentración o la densidad, lo que dificulta el uso de este modelo para la predicción y escalamiento del sistema. Los reportes sobre este modelo muestran que no siempre puede ser adecuado para describir la remoción por algunas biomazas; Vijayaraghavan y Yun (2008) observaron que el parámetro a de este modelo muestra una tendencia a disminuir al aumentar el flujo y al disminuir la concentración del soluto, mientras que Lodeiro *et al.* (2006) reportan que este parámetro no presenta una tendencia aparente con la tasa de flujo. Por otra parte, los modelos de Bohart – Adams y de Thomas proveen la misma información y en general los valores de remoción obtenidos con ambos modelos son estadísticamente iguales a los datos experimentales ($p = 0.05$); pero el modelo de Thomas considera menos variables para su cálculo, lo que lo hace más práctico. Recientemente Chu (2010) demostró que ambos modelos son matemáticamente equivalentes y sus parámetros son intercambiables. Sin embargo, cuando las concentraciones de la solución final son bajas, la modificación del modelo de Bohart – Adams describe mejor los datos experimentales que los otros modelos estudiados, lo que ha sido reportado también por Lodeiro *et al.* (2006).

El modelo de Chu muestra buenos ajustes a los datos experimentales; sin embargo, el modelo falla al describir los datos tanto a concentraciones bajas como a concentraciones cercanas al punto de saturación. Además, en este modelo los valores de capacidad del sistema deben ser inferidos a partir del parámetro σ y resultan una aproximación al valor real, por lo que se complica su aplicación. Su ventaja radica en la facilidad de obtener los tiempos de ruptura y de saturación.

Por lo antes discutido, se recomienda el uso del modelo de Thomas para la predicción del proceso de remoción.

CONCLUSIONES:

- En las algas estudiadas la concentración de Cd^{2+} y Cu^{2+} varía en relación a la localidad y fecha. Por ejemplo, en el caso de *S. lapazeanum* y *S. sinicola* de Califin en 2009 se encontró una concentración de Cd^{2+} dentro del rango reportado para algas en zonas de surgencia, mientras que en San Juan de la Costa en 2010, se observaron concentraciones por arriba de este rango en estas mismas especies.
- *Sargassum sinicola* presentó una mayor cantidad de alginato que *S. lapazeanum*; sin embargo, esta última presenta una mayor cantidad de grupos carboxilos que *S. sinicola*.
- *S. sinicola* presentó una capacidad de remoción de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} menor que *S. lapazeanum*; sin embargo, la afinidad de *S. sinicola* por Cd^{2+} fue mayor.
- En un sistema de flujo continuo, la mayor capacidad de remoción de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} por *S. sinicola* se obtuvo a un flujo de 10 mL min^{-1} y densidad de empaque de 150 g L^{-1} para ambos metales y una concentración inicial de 35 mg Cd L^{-1} y de 200 mg Cu L^{-1} .
- El modelo de Thomas puede ser utilizado como una herramienta simple para la predicción del desempeño de *S. sinicola* para la remoción de iones de Cd^{2+} y Cu^{2+} en un sistema de flujo continuo.
- *S. sinicola* presenta una capacidad de remoción de Cd^{2+} y Cu^{2+} similar a otras especies del género y mayor que el carbón activado y la zeolita natural.

Referencias:

- Abia, A.A., Asuquo, E.D. 2006. Lead (II) and nickel (II) adsorption kinetics from aqueous metal Solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbents. *Afr J Biotechnol.* 5(16): 1475-1482
- Acosta, B. 2002. Valoración del Grado de Contaminación por Metales Pesados en el Sistema Costero de Guaymas-Empalme, Sonora. Tesis para obtener el grado de Ingeniero Bioquímico. Tecnológico de la Paz. 61pp.
- Adesola – Babarinde, N.A., Oyebamiji – Babalola, J., Olumide, O. 2008. Thermodynamic and isothermal studies of the biosorption of cadmium (II) from solution by maize wrapper. *Int. J Phys Sci.* 3(3): 71-74
- Aksu, Z., Sag, Y., Kutsal, T. 1992. The biosorption of copper (II) by *C. vulgaris* and *Z. Ramigera*. *Environ. Technol.* 13:579- 586
- Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Rousan, D. 2003. Beneficial reuse of chicken feathers in removal of heavy metals from wastewater. *J Clean. Prod.* 11: 321–326
- Alhakawati, M.S., Banks, C.J. 2004. Removal of copper from aqueous solution by *Ascophyllum nodosum* immobilised in hydrophilic polyurethane foam. *J Environ. Manage.* 72: 195-204
- Andrade, S., Medina, M.H., Moffett, J.W., Correa, J.A. 2006. Cadmium-Copper antagonism in seaweeds inhabiting coastal areas affected by copper mine waste disposals. *Environ. Sci. Technol.* 40: 4382-4387
- Ang, P. Jr O. 1985. Phenology of *Sargassum siliquosum* J. Ag. and *S. paniculatum* J. Ag. (Sargassaceae, Phaeophyta) in the reef of Balibago (Catalagan, Philippines). In: *Proceedings of the Fifth International Coral Reef Congress (Eds).* 2: 51- 57
- Antunes, W.M. , Luna, A.S. , Henriques, C.A., Costa, A. C. 2003. An Evaluation of copper biosorption by brown seaweed under optimized conditions. *Electronic J Biotechnol.* 6:174-184
- Avery, S.V., Howlett, N.G., Radice, E. 1996. Copper toxicity towards *Sacharomyces cerevisiae*: Dependence on plasma membrane fatty acid composition. *App. Environ. Microb.* 62(11): 3960- 3966
- Baoli, W., Congquiang, L. 2004. Factors controlling the distribution of trace metals in macroalgae. *Chinese J Geochem.* 23: 366-372

- Blanco, J.L., Thomas, A.C., Carr, M.E., Strub, P.T. 2001. Seasonal climatology of hydrographic conditions in the upwelling region of Northern Chile. *J Geophys. Res.* 106:11451–11467.
- Bold, H.C., Wynne, M.J. 1978. *Introduction to the Algae: Structure and Reproduction.* Prentice-Hall.
- Boyer, A., Magnin J.P., Ozil, P. 1998. Copper ion removal by *Thiobacillus ferrooxidans* biomass. *Biotechnol. Lett.* 20(2):187–90
- Brady, J., Tobin, J., Roux, J. 1999. Continuous fixed bed biosorption of Cu^{2+} ions: application of a simple two parameter mathematical model. *J Chem. Technol. Biotechnol.* 74: 71-77
- Cañizares – Villanueva, R.O. 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Rev. Lat. Microbiol.* 42 (3): 131-143
- Casas – Valdez, M. 2009. El alga marina *Sargassum* (Sargassaceae) en el desarrollo regional. En: Urciaga – García, J., D. Lluch – Belda & L. F. Beltrán – Morales (eds.). *Recursos marinos y servicios ambientales en el desarrollo regional.* ISBN 978-968-575-54-6
- Casas – Valdez, M.M., Portilo – Clarck, G., Aguila – Ramirez, R.N., Rodriguez – Astudillo, S., Sanchez – Rodriguez, I., Carillo – Dominguez, S. 2006. Efecto del alga marina *Sargassum* spp. sobre las variables productivas y la concentración de colesterol en el camarón café, *Farfantepenaeus californiensis* (holmes, 1900). *Rev.Biol. Mar. Oceanog.* 41(1): 97-105
- Cordero, B., Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M. E. 2004. Biosorption of Cadmium by *Fucus spiralis* *Environ. Chem.* 1(3):180–187
- Cossich E. S., Silva E. A., Tavares, C. R. G. 2004. Biosorption of Chromium (III) by Biomass of seaweed *Sargassum* sp. In *Fixed-Bed Column. Adsorp.* 10(2): 129-138
- Cossich, S. E., Tavares, G. C. R., Kakuta, R.M.T. 2002. Biosorption of chromium(III) by *Sargassum* sp. biomass. *Electron. J. Biotechnol.* http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-34582002000200008&lng=es
- Crist, R. H., Oberholser, K., Shank, N., Nguyen, M. 1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cells walls. *Environ. Sci. Technol.* 15: 1212 – 1217

- Crist, R.H., Martin, J.R., Guotill, P.W., Eslinger, J.M., Crist, D. R. 1990. Interactions of metals and protons with algae-2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons. *Environ. Sci. Technol.* 24: 337-342
- Critchley, A.T. 1983. The establishment and increase of *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt populations within the solent area of southern Britain. II. An investigation of the canopy cover of the alga at low water. *Bot. Mar.* 26: 547- 552
- Chang, J.S., Law, R., Chang, C.C. 1997. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Water Res.* 31: 1651- 1658
- Chapman, V. J., Chapman, D. J. 1980. *Seaweeds and their Uses*. Chapman and Hall Co. Third edition, London.
- Chapman, V.J., Chapman, D.J. 1973 *The algae*. Macmillan, Londres.
- Chen, X. C., Wang, Y. P., Lin, Q., Shi, J. Y., Wu, W. X., Chen, Y. X. 2005. Biosorption of copper(II) and zinc (II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1, *Colloid. Surf. B.*, 46: 101-107
- Chevolot, L., Foucault, A., Kervarec, N., Siquin, C., Fisher, A.M., Boisson – Vidal, C., Blondin, C. 1999. Further data on the structure of brown seaweed fucans: Relationships with anticoagulant activity. *Carbohydr. Res.* 319: 154-165
- Chong, K.H., Volesky, B. 1995. Description of two metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. *Biotechnol. Bioeng.* 47: 451 – 460
- Christensen, B.E., Indergaard, M., Smidsrod, O. 1990. Polysaccharide research in Trondheim. *Carbohydr. Polym.* 13: 239-255
- Chu, K.H. 2010. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart – Adams and Thomas models. *J Hazard. Mat.* 177: 1006-1012
- Chu, K.H. 2004. Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chem. Eng. J.* 97: 233-239
- Chu, K. H., Hashim, M.A. 2001. Desorption of copper from polyvinyl alcohol-immobilized seaweed biomass. *Acta Biotechnol.* 21(4): 295-306
- Da Silva E. A., Cossich E. S., Tavares C. R. G., Filho L. C., Guirardello R. 2002. Modeling of Copper (II) Biosorption by Marine Alga *Sargassum* sp. In *Fixed-Bed Column. Proc. Biochem.* 38(5): 791-799

- Davis, T.A., Ali, F.C., Giannitti, E., Volesky, B., Mucci, A. 2004. Cadmium biosorption by *S. fluitans*: treatment, resilience and uptake relative to other *Sargassum* spp. and brown algae. *Water Qual. Res. J.* 39: 183-189
- Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.* 37: 431-4330
- Davis, T.A., Volesky, B., Vieira, R. H.S.F. 2000. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Res.* 34: 4270-4278
- Dawson, E.Y. 1944. The marine algae of the Gulf of California. Allan Hancock Pacific Expeditions. 3: 189-432
- Dawson, E. Y. 1966. Marine algae in the vicinity of Puerto Peñasco. Gulf of California Field Guide Series No. 1. University of Arizona, Tucson, U.S.A.
- De Wreede, R.E., Jones, E.C. 1973. New records of *Sargassum hawaiiensis* Doty and Newhouse (Sargassaceae, Phaeophyta), a deep water species. *Phycologia.* 12: 59-62.
- Deshkar, A. M., Bokada, S.S., Dara, S.S. 1990. Modified *Hardwickia binata* bark for adsorption of mercury (II) from water. *Water Res.* 24: 1011 – 1016
- Deysher, L., Norton, T A. 1982. Dispersal and colonization in *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 56: 179-195
- Donghee, P., Yun, Y.S., Lee, D. S., Lim, S. R., Park, J. M. 2006. Column study on Cr(VI)-reduction using the brown seaweed *Ecklonia* biomass. *J Hazard. Mat.*137(3): 1377-1384
- Donmez, G., Aksu, Z. 1999. The effect of copper (II) ions on the growth and properties of some yeast. *Process Biochem.* 35: 135-142
- Donmez, G., Aksu, Z., 2001. Bioaccumulation of copper(II) and nickel(II) by the nonadapted and adapted growing *Candida* sp. *Water Res.* 35 : 1425–1434
- Donmez, G., Aksu, Z. 2002. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process. Biochem.* 38: 751-762
- Duarte, M.E., Cardoso, M.A., Nosedá, M.D., Cerezo, A.S. 2001. Structural studies on fucoidans from the brown seaweed *Sargassum stenophyllum*. *Carbohydr. Res.* 333: 281–293
- Dursun, A.Y., Ulsu, G., Cuci, Y., Aksu, Z. 2003. Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*. *Process Biochem.* 38(10):1647–1651

- Eide, I., Mykkestad, S., Melson, S. 1980. Long-term uptake and release of heavy metals by *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. (Phaeophyceae) in situ. *Environ. Pollut.* 23: 19–28
- Erlich, H.L. 1990. *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, New York.
- Espinoza, J., Rodríguez, H. 1987. Seasonal phenology and reciprocal transplantation of *Sargassum sinicola* Setchell et Gardner in the southern Gulf of California. *J Exp. Mar. Biol. Ecol.* 110: 183-195
- Fourest, E., Canal, C., Roux, J.C. 1994. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomass (*Rhizopus arrhizus*, *mucor miechei* and *Pencillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. *FEMS. Microbiol. Rev.* 14: 325 – 332
- Fourest, E., Roux, J.C. 1992. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by products: Mechanism and influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37: 399-403
- Fourest, E., Volesky, B. 1996. Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environ. Sci. Technol.* 30: 277- 282
- Freer, J., Baeza, J., Maturana, H., Palma, G. 1989. Removal and recovery of uranium by modified *Pinus radiata*. *Chem. Tech. Biotechnol.* 46: 41 – 48
- Friberg, L. 1984. Cadmium and the kidney. *Environ Health Perspect* 54:1-11
- García – Pamanes, J. 1981. El fitoplancton de la porción Oriental de la Bahía de La Paz, B.C.S., durante primavera y verano. En: Resúmenes y Programa, VII Simposium Latinoamericano sobre Oceanografía Biológica, Acapulco, Guerrero, México. 201-218
- Gardea – torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Dokken, K., Gamez, G. 1998. Investigation of metal binding in alfalfa biomass through chemical modification of amino and sulfhydryl ligands. In: *Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research, Bridging Gaps in Technology and Culture.* 111-121.
- Godjevargova, T., Mihova, S., Gabrovska, K. 2004. Fixed-Bed biosorption of Cu^{2+} by polyacrylonitrile-immobilized dead cells of *Saccharomyces cerevisiae*. *World J Microbiol. Biotechnol.* 20: 273-279
- Gokhale, S.V., Jyoti, K.K., Lele, S.S. 2009. Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. *J Hazard. Mat.* 170: 735-743

- Goldberg, E.D., Broecker, W. S., Gross, M.G., Turekian, K. K. 1971. Marine chemistry. In radioactivity in the marine environment. Nat. Acad. Sci.. p. 136-146.
- Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J. C., Thom, D. 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. Febs Lett. 32, 195-198
- Gurvan, M., Tonon, T., Scornet, D., Cock, J.M., Kloareg, B. 2010. The cell wall polysaccharide metabolism of the brown alga *Ectocarpus siliculosus*. Insights into the evolution of extracellular matrix polysaccharides in Eukaryotes. New Phytol.188:82-97
- Han, R.,Li, H.,Li, Y.,Zhang, J.,Xiao, H.,Shi, J. 2006 Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. J Hazard. Mat. 137:1569-1576.
- Haq, R., Zaidi, S.K., Shakoori, A.R. 1999. Cadmium resistant *Enterobacter cloacae* and *Klebsiella* sp. isolated from industrial effluents and their possible role in cadmium detoxification. World J. Microbiol. Biotechnol. 15:283–90
- Harris, P. O., Ramelow, G. J. 1990. Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. Environ. Sci. Technol. 24: 220–228
- Hashim, M. A., Chu, K. H. 2004. Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds. Chem. Eng. J. 97: 249–255
- Hatzikioseyan, A., Tsezos, M., Mavituna, F. 2001. Application of simplified rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors. Hydrometallurgy 59:395-406
- Haug, A. 1961. Dissociation of alginic acid. Acta Chem. Scand. 15: 950-952.
- Haug, A. 1965. Alginic acid. In R. L. Whistler & L. M. Wofrom (Eds.), Methods in carbohydrate chemistry, analysis and preparation of sugars (Vol. 5, pp. 69–73).New York: Academic.
- Haug, A., Larsen, B., Smidsrod, O. 1966. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. Acta Chem. Scand. 20: 183-190
- Haug, A., Larsen, B., Smidsrod, O. 1967. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. Acta Chem. Scand. 21: 691–704
- Hernández – Carmona, G. 1985. Variación estacional del contenido de alginatos en tres especies de feofitas de Baja California Sur, México. Inv. Mar. CICIMAR. 2: 30-45

- Hernández – Carmona, G., Casas – Valdez, M. M., Fajardo – León, C., Sánchez – Rodríguez, I., Rodríguez – Montesinos, Y. E. 1990. Evaluación de *Sargassum* spp. en la Bahía de La Paz, B.C.S., México. Inv. Mar. CICIMAR. 5: 11–18
- Hernández – Carmona, G., McHugh, D.J., Arvizu – Higuera, D.L., Rodríguez – Montesinos, Y.E. 1999a. Pilot plant scale extraction of alginate from *Macrocystis pyrifera*. 1. Effect of pre-extraction treatments on yield and quality of alginate. J Appl. Phycol.. 10: 507-513
- Hernández – Carmona, G., McHugh, D.J., López – Gutierrez, F. 1999b. Pilot plant scale extraction of alginate from *Macrocystis pyrifera*. 2. Studies on extraction conditions and methods of separating the alkaline-insoluble residue. J Appl. Phycol.11: 493-502
- Herrero, R., Lodeiro, Rey-Castro, C., Vilariño T., Sastre de Vicente, M.E. 2005. Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cytoseira baccata*. Water Res. 39: 3199- 3210
- Holan, Z.R., Volesky, B., Prasetyo, I. 1993. Biosorption of Cd by biomass of marine algae. Biotechnol. 41: 819- 825
- Huang, J.P., Huang, C. P., Morehart, A. L. 1990. The removal of Cu (II) from dilute aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae*. Water Res. 24: 433 – 499
- Huang, J.P., Huang, C. P., Morehart, A. L. 1991. Removal of heavy metals by fungal (*Aspergillus oryzae*) adsorption. En Heavy Metals in the Environment, ed. J. P. Vernet, pp. 329 – 349. Elsevier, London.
- Jalali, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Davarpanah, S.J. , Sepehr, S. 2002. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. J Hazard. Mat. 92: 253-262
- Jha, I.N., Iyengar, L., Prabhakara – Rao, A.Y.S. 1988. Removal of cadmium using chitosan. J Environ. Eng. 114 (4): 962 – 974
- Jiao, G., Yu G., Zhang, J. Ewart, H.E. 2011. Chemical structures and bioactivities of marine sulphated polysaccharides of marine algae. Marine Drugs. 9: 196- 223
- Jiménez –Illescas, A.R. 1996. Análisis de procesos barotrópicos y baroclinicos en la Bahía de La Paz, B.C.S. Tesis de Doctorado. UNAM. 193 pp.

- Jiménez – Illescas, A.R., Obeso – Nieblas, M.A., Alatorre – Mendieta, S., Troyo – Diéguez, García – Escobar, H. 1994. Hidrología de la Bahía de La Paz. *Oceanología*. 1(2): 115-131
- Jiménez – Illescas, A.R., Obeso – Nieblas, M., Salas – de León, D.A. 1997. Oceanografía física de la Bahía de La Paz, B.C.S. p. 31-41. En: La Bahía de La Paz, Investigación y Conservación. Urbán, R., and Ramírez, R. (eds), UABCS-CICIMAR-SCRIPPS
- Jordanov, S. H., Maletic, M., Dimitrov, A., Slavkov, D., Paunovic, P. 2007 Waste waters from copper ores mining/flotation in Bucbim mine: characterization and remediation. *Desalination*. 213: 65-71
- Kaewsarn, P. 2002. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. *Chemosphere* 47:1081-1085
- Kajiwara, T., Kodama, K., Hatanaka, A. 1980 Male-attracting substance in a marine brown alga *Sargassum horneri*. *Naturwissenschaften*. 67(12): 612-613
- Karna, R.R., Sajani, L.S., Maruthi, P. 1996. Bioaccumulation and biosorption of Co^{2+} by *Neurospora crassa*. *Biotechnol. Lett.* 18(10):1205–1208
- Katchalsky A., Shavit N., Eisenberg H. 1954. Dissociation of weak polymeric acids and bases. *J Polym. Sci. B*, 13: 69-84
- Katchalsky, A., Spitnik, P. 1947. Potentiometric titrations of polymethacrylic acid. *J. Polym. Sci.* 2: 432–446
- Kloareg, B., Demarty, M., Mabeau, S. 1986. Polyanionic characteristic of purified sulphated homofucans from brown algae. *Int. J Biol. Macromol.* 8: 380-386
- Kloareg, B., Quatrano, R.S. 1988. Structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polysaccharides. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* 26:259-315
- Knauer, K., Ahner, B., Xue, H. B., Sigg, L. 1997. Metal and phytochelatin content in phytoplankton from freshwater lakes with different metal concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.* 17: 2444-2452
- Kratochvil, D., Fourest, E., Volesky, B. 1995. Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in fixed-bed column. *Biotechnol. Lett.* 17: 777-782
- Kratochvil, D., Volesky, B. 1998 a Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends Biotechnol.* 16: 291-300

- Kratochvil, D., Volesky, B. 1998b Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. *Water Res.* 32: 2760-2768
- Kratochvil, D., Volesky, B., Demopoulos, G. 1997. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Water Res.* 31(9): 2327- 2339
- Kuyucak, N., Volesky, B. 1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotech. Lett.* 10: 137- 142
- Langmuir, I. 1918. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, platinum. *J Am Chem. Soc.* 40: 1361-1403
- Larsen, B. 1981. Biosynthesis of alginate. In *Proc. Xth Intern. Seaweed Symp.* Leving, T. (Ed.) W. de Gruyter, Berlin, New York, 7–34
- Lavaniegos, B.E., López – Cortez, D. 1997. Fatty acid composition and community structure of plankton from the San Lorenzo Channel, Gulf of California. *Estuar. Coast. Shelf S.* 45: 845 - 854
- Lee, R.E. 1980. *Phycology*. Cambridge University Press, New York, 478 pp.
- Liu, X. D., Thiele, D. J. 1997. Yeast metallothionein gene expression in response to metals and oxidative stress. *Methods* 11: 289 - 299
- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2005. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Biores. Technol.* 96(16): 1796 -1803
- Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2006. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. *J Hazard. Mater.* B137: 244 - 253
- Magyarosy, A., Laidlaw, R.D., Kilaas, R., Echer, C., Clark, D.S., Keasling, J.D. 2002. Nickel accumulation and nickel oxalate precipitation by *Aspergillus niger*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59(2–3): 382 – 388
- Madhava – Rao, Ramesh, A., Purna – Chandra – Rao, G., Sessaiah, K. 2006. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls. *J Hazard. Mater.* B129: 123 - 129
- Malla, M.E., Alvarez, M.B., Batistoni, D.A. 2002 Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC 718 iminodiacetate chelating ion exchanger. *Talanta.* 57: 277-287

- Malea y Haritonidis 1999. Malea, P., Haritonidis, S. 1999. Seasonal accumulation of metals by red alga *Gracilaria verrucosa* (Huds.) Papens, from Thermaikos Gulf, Greece. J Appl. Phycol. 11: 503-509
- Mann, S.S., Ritchie, G.S.P. 1995. Forms of cadmium in sandy soils after amendment with soils of higher fixing capacity. Environ. Pollut. 87: 23-29
- Massaccesi, G., Romero, M.C., Cazau, M.C., Bucsinszky, A.M. 2002. Cadmium removal capacities of filamentous soil fungi isolated from industrially polluted sediments, in La Plata (Argentina). World J Microbiol. Biotechnol. 18:817-20.
- Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J. A. 2009. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. J Hazard. Mater. 163: 555-562
- Matheickal, J. T., Iyengar, L., Venkobachar, C. 1991. Sorption and desorption of copper(II) by *Ganoderma lucidum*. Water Pollut. Res. J Can. 26(2): 187- 200
- Matheickal, J.T., Yu, Q. 1996. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine alga *Ecklonia radiata* biomaterial. Water Sci. Technol. 34:1-7
- Matheickal, J.T., Yu, Q. 1997. Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*. Miner. Eng. 10: 947-957
- Matheickal, J.T., Yu, Q., Feltham, J. 1997. Cu (II) binding by marine alga *Ecklonia radiata* biomaterial. Environ. Technol. 18: 25- 34
- Matos, M.G.N., Knoechelmann, A., Abreu, C.A.M., Passavante, J.Z., Silva, V.L. 1998. Bioadsorção/Troca Iônica de Soluções de Cromo Com Algas Arribadas. Anais II Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Florianópolis-SC.
- Matsunaga, T., Takeyama, H., Nakao, T., Yamazawa, A. 1999. Screening of microalgae for bioremediation of cadmium polluted seawater. J Biotechnol. 70:33-38
- McCourt, R.M. 1984. Seasonal patterns of abundance, distributions and phenology in relation to growth strategies of three *Sargassum* species. J Exp. Mar. Biol. Ecol 74: 141-156
- McHugh, D. J. 1987. Production, properties and uses of alginates in Production and utilization of products from comercial seaweeds. Dennis J. McHugh (Ed). Department of Chemistry, University Collage. University of South Wales. Australian Defence Force Academy, Campbell, ACT 2600, Australia. Roma.
- McMurry, J. 2011 Organic Chemistry. Cengage Learning. 8 Ed. USA, Boston. 1344 p.

- Méndez, L., B. Acosta, S.T. Alvarez – Castañeda, C.H. Lechuga – Devéze. 1998. Trace metal distribution along the southern coast of Bahía de La Paz (Gulf of California), México. *B Environ. Contam. Toxi.* 61(5):616-620
- Méndez, L., Palacios, E., Acosta, B., Monsalvo – Spencer, P., Alvarez – Castañeda, T. 2006. Heavy metals in the clam *Megapitaria squalida* collected from wild and phosphorite mine-impacted sites in Baja California, Mexico. *Biol. Trace Elem. Res.* 110: 275-287
- Monreal – Gómez, M.A., Molina – Cruz, A., Salas – de León, D.A. 2001. Water masses and cyclonic circulation in Bay of La Paz, Gulf of California, during June 1988. *J Mar. Sys.* 30: 305-31
- Morris, A.W., Bale, A.J. 1975. The accumulation of cadmium, copper, manganese, and zinc by *Fucus vesiculosus* in the British Channel. *Estuar. Coast. Mar. S.* 3:153-161
- Mukhopadhyay, M., Noronha, S.B., Suraishkumar, G.K. 2008. Role of surface properties during biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass. *Colloids Surf. A.* 329: 95-99
- Muñeton – Gómez, M.S., Hernández – Carmona, G. 1993. Crecimiento estacional de *Sargassum horridum* (Setchell y Gardner) Phaeophyta en la Bahía de La Paz, B.C.S., México. *Inv. Mar. CICIMAR.* 8(1): 23-31
- Muraleedharan, T.R.; Iyengar, L., Venkobachar, C. 1991. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. *Current Sci.* 61: 379-385
- Murillo – Jiménez, J.M. 1987. Algunas características paleoceanográficas y cuerpos de agua inferidos a partir del registro micropaleontológico (Radiolaria) en la Bahía de La Paz, B.C.S., México. Tesis Profesional. UABCS. 70 pp.
- Naja, G., Volesky, B. 2006. Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column. *Environ. Sci. Technol.* 40: 3996-4003
- Naja, G.M., Volesky, B. 2008 Optimization of a biosorption column performance. *Environ. Sci. Technol.* 42: 5622-5629
- Nishino, T., Nishioka, C., Ura, H. 1994. Isolation and partial characterization of a novel aminosugar-containing fucan sulfate from commercial *Fucus vesiculosus* fucoïdan. *Carbohydr. Res.* 25: 213-224.
- Norris, J. N. 1975 Marine algae of the northern Gulf of California. Ph. D. dissertation, University of California, Santa Barbara, U.S.A.

- Norton, T. A. 1981 Gamete expulsion and release in *Sargassum muticum*. Bot. Mar. 24: 465-470
- Nuñez – López, R. A., Casas – Valdez, M. M. 1997. Variación estacional de la biomasa y talla de *Sargassum* spp. (Sargassaceae, Phaeophyta) en Bahía Concepción, B.C.S., México. Hidrobiológica. 7: 19–25
- Obeso – Nieblas, M., Jiménez – Illescas, A.R. 1989. Propagación de la constituyente M2 de la marea en La Bahía de La Paz, Baja California Sur, México, mediante un modelo bidimensional hidrodinámico numérico. Inv. Mar. CICIMAR 4: 241-256
- Obeso-Nieblas, M., Shirasago, B., Sánchez-Velasco, L., Gaviño-Rodríguez, J.H. 2004 Hydrographic variability in Bahía de La Paz, BCS, Mexico, during the 1997–1998 El Niño. Deep-Sea Res. II. 51: 689–710
- Onsoyen, E. 1989. Marine hydrolloids in biotechnological applications. In: Voigt ,M.N., & Botta, J.R. Advances in fisheries technology and biotechnology for increased profitability. Papers from the 34th Atlantic fisheries technological Conference and Seafood biotechnology workshop. Technomic. St. Jhons, Canada. 265 – 288 pp.
- Owen, C. A. Jr. 1981. Copper deficiency and Toxicity, Acquired and Inherited in Plants, Animals and Men. Noyes Publications. New Jersey.
- Ozer, D., Aksu, Z., Kutsal, T., Caglar, A. 1994. Adsorption isotherms of lead (II) and chromium (VI) on *Cladophora crispata*. Environ. Technol. 15:439-448
- Oztürk, A., Artan, T., Ayar, A. 2004 Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2). Colloids Surf. B. 34: 105–111
- Páez – Osuna, F., Ochoa – Izaguirre, M.J., Bojórquez – Leyva, H., Michel – Reynoso, I.L. 2000 Macroalgae as biomonitors of heavy metal availability in coastal lagoons from the subtropical Pacific of Mexico. B Environ. Contam. Tox. 64: 846-851
- Pakshirajan, K., Swaminathan, T. 2009 Biosorption of Copper and Cadmium in Packed Bed Columns with Live Immobilized Fungal Biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. Appl. Biochem. Biotechnol. 157(2): 159-173
- Palmiter, R.D. 1998. The elusive function of metallothioneins. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 95: 8428-8430
- Patrón – Prado, M., Acosta – Vargas, B., Serviere – Zaragoza, E., Méndez – Rodríguez, L. C. 2010. Copper and cadmium biosorption by dried seaweed *Sargassum sinicola* in saline wastewater. Water, Air Soil Poll. 2010:197-202

- Patrón – Prado, Mónica. 2005. Evaluación de la capacidad de remoción de iones de cobre y cadmio presentes en agua de mar por biomasa activada de *Sargassum sinicola*. Tesis de Maestría. CIBNOR. 85pp.
- Paul – Chávez, L. 2005. Taxonomía y dinámica poblacional del complejo *sinicola* (Fucales: Phaeophyta) para el suroeste del Golfo de California. Tesis Doctoral, CICIMAR, La Paz, Baja California Sur, México, 194 pp.
- Pehlivan, E., Altun, T. 2007. Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ y Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. *J Hazard. Mater.* 140(1-2): 299- 307
- Percival, E., McDowell, R.H. 1967. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. Academic Press. London.
- Pérez – Reyes, C. 1997. Composición química de *Sargassum* spp. colectado en la Bahía de La Paz, B.C.S., y la factibilidad de su aprovechamiento en forma directa o como fuente de alginato. Tesis Maestría, CICIMAR, La Paz, Baja California Sur, México, 76 pp.
- Pradhan, S., Rai, L.C. 2000. Optimization of flow rate, initial metal ion concentration and biomass density for maximum removal of Cu²⁺ by immobilized *Microcystis*. *J Microbiol Biotechnol.* 16: 579-584
- Rai, L.C., Gaur, J.P., Kumar, H.D. 1981 Phycology and heavy metal pollution. *Biol Rev.* 56:99 – 151
- Reyes – Salinas, A. 1999. Factores que controlan la productividad primaria en la Bahía de La Paz, B.C.S. Tesis de Maestría. CICIMAR. 122 pp.
- Riley, J. P., D. Taylor .1972. The concentrations of cadmium, copper, iron, manganese, molybdenum, nickel, vanadium and zinc in part of the tropical northeast, Atlantic Ocean. *Deep-Sea. Res.*, 19: 307-317
- Riley, J.P. (1989) Los elementos más abundantes y menores en el agua de mar. In: Riley JP, Chester R (eds) *Introducción a la química marina*. AGT SA, México, 459 pp.
- Riosmena – Rodríguez, R., Talavera – Sáenz, A. Acosta – Vargas, B., Gardner, S.C. 2010. Heavy metals dynamics in seaweeds and seagrasses in Bahía Magdalena, B.C.S., Mexico. *J Appl. Phycol.* 22: 283-291
- Rivera, M.G. 2003. Estructura y dinámica poblacional de *Sargassum lapazeanum* (Phaeophyceae, fucales) del Suroeste del Golfo de California, México. Tesis de

- Maestría. La Paz, Baja California Sur, México, Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. XI, 91 pp.
- Roane, T.M., Josephson K.L., Pepper, I.L. 2001. Dual-bioaugmentation strategy to enhance remediation of contaminated soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 67:3208–15
- Roane, T.M., Pepper, I.L. 2000. Microbial responses to environmentally toxic cadmium. *Microbial Ecol.* 38:358–64
- Rodríguez – Figueroa, G. M., Shumilin, E., Sánchez – Rodríguez, I. 2009. Heavy metal pollution monitoring using the brown seaweed *Padina durvillaei* in the coastal zone of the Santa Rosalía mining region, Baja California Peninsula, Mexico. *J Appl. Phycol.* 21: 19-26
- Rodríguez – Garza, H. 1985 Diferencias de longitud, crecimiento, reproducción y dimensiones de filoides entre dos grupos poblacionales de *Sargassum sinicola*(Setchell y Gardner) en la Bahía de la Paz, B.C.S., México. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California Sur. 67 pp.
- Rodríguez – Meza, G.D. 2005. Caracterización geoquímica por componentes mayores y elementos traza de sedimentos de los ambientes marinos costeros adyacentes a la península de Baja California: La Paz, Baja California Sur, Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. Instituto Politécnico Nacional, Tesis Doctoral.
- Romera, E., González, F., Ballester, A. Blázquez, M.L., Muñoz, J.A. 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Biores. Technol.* 98: 3344–3353
- Rubio, J., Schneider, I., Aliaga, W. 1996. Proc III Int. Conf. on Cleaning Tech. for the Mining Ind., 85-98 pp.
- Saeed, A., Iqbal, M. 2006. Immobilization of blue green microalgae on loofa sponge to biosorb cadmium in repeated shake flask batch and continuous flow fixed bed column reactor system. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 22: 775-782
- Sag, Y., Kutsal, T. 1995. Biosorption of heavy metals by *Zooglea ramigera*: Use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics. *Chem. Eng. J.* 60: 181-188
- Sánchez – Rodríguez, I., Cervantes – Duarte, R., 1999. Longitud y biomasa de *Sargassum sinicola* Setchell *et* Gardner (Phaeophyta) en Bahía Magdalena, B.C.S., México. *Hidrobiológica.* 9(2): 117-124

- Sánchez – Rodríguez, I. 1995. Fenología de *Sargassum sinicola* (Setchell y Gardner) en Bahía Magdalena, B.C.S., México. Tesis de Maestría. CICIMAR-IPN. 84 pp.
- Sánchez – Rodríguez, I., Huerta – Diaz, M. A., Choumiline, E., Holguín – Quiñones, O., Zertuche – González, J. A. 2001. Elemental concentrations in different species of seaweed from Loreto Bay (Baja California del Sur), Mexico. Implications for the geochemical control of metals in algal tissues. *Environ. Pollut.* 114, 145–160
- Sathyaselvabala, V., Panneerselvam, P. Arulmozhi, R., Thiruvengadaravi, K.V., Thinakaran, N., Sivanesan, S. 2009. A study on expulsion of cadmium (II) and chromium (III) from electroplating effluent III) from electroplating effluent *Indian J Sci. Technol.* 2 (11): 27 - 31
- Scott, J.A., Karanjkar, A.M. 1992. Repeated cadmium biosorption by regenerated *Enterobacter aerogenes* biofilm attached to activate carbon. *Biotechnol Lett.* 14: 737-740
- Schiewer, S., Volesky, B. 1999. Advances in biosorption of heavy metals. In M. C. Flickinger & S. W. Drew (Eds.), *Encyclopedia of bioprocess engineering*. New York: Wiley.
- Schneider, I.A.H., Rubio, J., Misra, M., Smith, R.W. 1995. *Eichhornia crassipes* as biosorbent for heavy metal ions. *Miner. Eng.* 9: 979-988
- Serrano – Velis, J.A. 2005. Evaluación del riesgo por metales pesados al consumir almeja *Megapitaria squalida* capturada en la Bahía de La Paz, B.C.S. México. Tesis Licenciatura. Tecnológico de La Paz. 85 pp.
- Setchell, W. A., Gardner, N. L. 1924. Expedition of the California Academy of Sciences to the Gulf of California in 1921. *Proc. Calif. Acad. Sci.* 12: 695-949
- Sheng, P. S., Ting, Y. P., Chen, J. P., Hong, L. 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J Colloid Interf Sci.* 275:131-141
- Shumilin, E.N., G. Rodriguez – Figueroa, O. Morton Bermea, E. Lounejeva Baturina, E. Hernandez, G.D. Rodriguez – Meza. 2000. Anomalous trace element composition of coastal sediments near the copper mining district of Santa Rosalia, Peninsula of Baja California, México. *B Environ. Contam. Toxicol.* 65: 261-268

- Signoret, M., Santoyo, H. 1980. Aspectos ecológicos del plankton de La Bahía de La Paz, Baja California Sur, Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. 7(2): 217-248
- Singh, K.K., Singh, A.K., Hasan, S.H. 2006. Low cost bio-sorbent wheat bran for the removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium studies. Biores. Technol 97: 994–1001
- Smidsrod, O., Draget, K.I. 1996. Chemistry and Physical Properties of Alginates. Carbohydr Europe. 14:6-13
- Smidsrod, O. Haug, A. 1968. Dependence upon uronic acid and composition of some ion-exchange properties of alginates. Acta Chem Scand. 22: 1989-1997
- Spinti, M., Zhuang, H., Trujillo, E.M. 1995. Evaluation of immobilized biomass beads for removing heavy metals from wastewaters. Water Environ. Res. 67: 943-952
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namiesnik, J. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. J. Colloid Interf Sci. 304: 21-28
- Stirk, W.A., Van Staden, J. 2000. Removal of heavy metals from solution using dried brown seaweed material. Bot. Mar. 43: 467-473
- Strandberg, G.W., Shumate, S.E., Parrot, J.R. 1981. Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. Appl. Environ. Microbiol. 41: 237-245
- Terry, P. A., Stone, W. 2002. Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans*. Chemosphere 47: 249- 255
- Thomas, H.C. 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. J Am. Chem. Soc. 66: 1664-1666
- Tien, C.J. 2002. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. Process Biochem 38:605–613
- Tobin, J.M., Cooper, D. G., Neufeld, R.J. 1984. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. Appl. Environ. Microbiol. 47:821-824
- Trainor, F. R. 1978. Introductory Phycology. John Wiley & Sons, New. York, 525 pp.
- Trujillo, E.M., Jeffers, T.H., Ferguson, C., Stevenson, H.Q. 1991. Mathematically Modeling the Removal of Heavy Metals from a Wastewater Using Immobilized Biomass. Environ. Sci Technol. 25(9):1559–1564

- Tsekova, K., Petrov, G. 2002. Removal of heavy metals from aqueous solution using *Rhizopus delemar* mycelia in free and polyurethane-bound form. *Z. Naturforsch.* 57: 629-633
- Veglio, F., Beolchini, F., Prisciandaro, M. 2003. Sorption of copper by olive mill residues. *Water Res.* 37: 4895–4903
- Vieira, R., Volesky, B. 2000. Biosorption: a solution to pollution?. *Int- Microbiol.* 3: 17-24
- Vijayaraghavan K, Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M. 2005. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere.* 60(3):419-426
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S. 2008 Polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: A biosorbent for Reactive black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column. *Chem. Eng. J.* 145: 44–49
- Vilar, V.J.P., Santos, S.C.R., Martins. R.J.E., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R. 2008 Cadmium uptake by algal biomass in batch and continuous (CSTR and packed bed column) adsorbers. *Biochem. Eng.* 42: 276-289
- Villaseñor – Casales, A. 1979. Hidrología de La Bahía de La Paz: Distribución vertical de la temperatura, salinidad y oxígeno disuelto en La Bahía de La Paz, B. C. S., durante la primavera de 1976. *CalCOFI.* 20: 146- 149
- Volesky, B. 1990. *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 396 pgs.
- Volesky, B., May, H., Holan, Z. 1993. Cadmium biosorption by *S. Cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng.* 41: 826-829
- Volesky, B., Prasetyo, I. 1994. Cadmium removal in a biosorption column. *Biotechnol. Bioeng.* 43: 1010-1015
- Wang, J., Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.* 27: 195 -226
- Wankasi, D., Horsfall, M., Spiff, A.I. 2006 Sorption kinetics of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans*) shoot biomass. *Electr. J. of Biotechnol.* 9(5):587 – 592
- White, C., Gadd, G.M. 1990. Biosorption of radionuclides by fungal biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 49(4): 331-343
- Wikipedia, contribución de Laghi, I. 2007
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose_strand.jpg

- Artículo principal Celulosa <http://es.wikipedia.org/wiki/Celulosa> Accesado 10/10/2012
- Wilde, E.W., Beneman, J.R. 1993. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. *Biotechnol. Adv.* 2:781-812
- Williams, C. J., Aderhold, D., Edyvean, G.J. 1998. Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Res.* 32: 216-224
- Wong, J.P.K., Wong, Y.S., Tam, N.F.Y. 2000 Nickel biosorption by two *Chlorella* species, *C. vulgaris* (a commercial species) and *C. miniata* (a local isolate). *Biores. Technol.* 73:133–137
- Yabur, R., Basham, Y., Hernández – Carmona, G. 2007. Alginate from the macroalgae *Sargassum sinicola* as a novel source for microbial immobilization material in wastewater treatment and plant growth promotion. *J Appl. Phycol.* 19: 43-53
- Yan, G., Viraraghavan, T., Chen, M. 2001. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorpt Sci. Technol.* 19: 25-43
- Yan G, Viraraghavan T. 2000. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*. *Water SA* 26:119-123
- Zaytsev, O.V., Salinas – González, F., Troyo-Diequez, S. 1998. Water dynamics and mixing studies in the coastal zone of the Gulf of California. *Proc. Canadian Hydrographic Conference*, 267-276
- Zhou, J.L., Huang, P.L., Lin, R.G. 1998. Sorption and desorption of Cu and Cd by macroalgae and microalgae. *Environ Pollut.* 101: 67-75