

V. INTRODUCCIÓN

5.1 EL AGUA Y SU CONTAMINACIÓN.

El agua es un componente de nuestra naturaleza que ha estado presente en la Tierra desde hace más de 3,000 millones de años, ocupando tres cuartas partes de la superficie del planeta. Su naturaleza se compone de tres átomos, un átomo de hidrógeno y dos de oxígeno que unidos entre sí forman una molécula de agua, H_2O , la unidad mínima en que ésta se puede encontrar. La forma en que estas moléculas se unen entre sí determinará la forma en que encontramos el agua en nuestro entorno; como líquidos, como sólidos o como gas (Carmona 1998).

El agua es el compuesto químico más familiar para nosotros, el más abundante y el de mayor significación para nuestra vida. Su excepcional importancia, desde el punto de vista químico, reside en que casi la totalidad de los procesos químicos tienen lugar entre sustancias disueltas en agua, esto es en disolución. No posee propiedades ácidas ni básicas, combina con ciertas sales para formar hidratos, reacciona con los óxidos de metales formando ácidos y actúa como catalizador en muchas reacciones químicas (Carpi 2003).

El agua es un líquido incoloro, insípido e inodoro, con una densidad de 1 g/cm^3 a 4°C , con un punto de congelación de 0°C y de ebullición de 100°C , su presión crítica es igual a 217.5 atm y su temperatura crítica es de 347°C . (Thompson y Gray 2003) Para el ser humano el agua es de gran importancia ya que requiere de ella para su consumo personal, para la industria y el riego industrial entre otras actividades.

El agua pura es un recurso renovable, sin embargo puede ser contaminada por sustancias químicas orgánicas e inorgánicas. Un contaminante es toda materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural perturba sus propiedades originales. (PNUMA 2003)

Entendemos por contaminación a la introducción en un medio cualquiera de un contaminante, es decir, la introducción de cualquier sustancia o forma de energía con potencial para provocar daños, irreversibles o no, en el medio inicial. Así mismo, se denomina contaminación ambiental a la presencia en el ambiente de cualquier agente (físico, químico o biológico) o bien de una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean o puedan ser nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población, o bien, que puedan ser perjudiciales para la vida vegetal o animal, o impidan el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y goce de los mismos. (Kiely 1999).

Los problemas de contaminación de las aguas tienen su origen en la Revolución Industrial, hace aproximadamente unos 200 años y con un rápido aumento de la población mundial (Dekov

1998). La industrialización condujo a una urbanización muy localizada creando problemas en la calidad y en la cantidad del agua. El hombre abandonó el campo para trabajar en las nuevas fábricas alrededor de las cuales se crearon grandes ciudades densamente pobladas. El primero suceso para los problemas de la calidad del agua, se presentó con motivo de la contaminación fecal y orgánica por la falta de tratamiento de aguas residuales en zonas de alta densidad humana (Vink et al. 1999). Por ello, las concentraciones de los metales pesados en las aguas están directamente relacionados con las actividades humanas y descarga de efluentes, como también son función de las variaciones de caudal de ciertos vertidos puntuales que el río recibe (Behrendt 1997, Vink et al. 1999).

Los efluentes de agua han sido desde tiempo inmemorial los receptores, directos o indirectos, de los desechos líquidos que el hombre ha generado debido a su propia actividad. En un principio, eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían debido a su carácter autodepurador. Posteriormente, al crearse grades asentamientos urbanos, se incremento notablemente el número de los desagües. En consecuencia, los cursos fluviales perdieron su capacidad autodepuradota y se produjeron graves alteraciones en la calidad de sus aguas, con los subsiguientes peligros para la salud de las poblaciones situadas aguas abajo. Estos riesgos se debían principalmente a que la carga orgánica transportada podría servir de vehículo par la aparición de enfermedades infecciosas y por tanto, para la propagación de epidemias.

Desde entonces, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse ni al ritmo de incremento en la cantidad de desechos industriales, ni al crecimiento demográfico. Estos ha provocada a menudo la transformación de las aguas de ríos, lagos y costas en depósitos de residuos en los que el equilibrio natural está severamente perturbado y en muchos casos totalmente roto (Rovira 1993).

5.1.1 FUENTES DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA.

Existen dos fuentes de contaminación del agua: la natural, que suele ser muy dispersa y no provoca concentraciones altas de polución y la humana, que es en realidad la causante de la problemática actual. El agua puede ser contaminada por agentes patógenos.- bacterias, virus, protozoarios, parásitos que entran a las aguas provenientes de desechos orgánicos. Desechos que requieren oxígeno.- los desechos orgánicos pueden ser descompuestos por bacterias que usan oxígeno para biodegradarlos. Si hay poblaciones grandes de estas bacterias, pueden agotar el oxígeno del agua, matando así las formas de vida acuáticas. Sustancias químicas inorgánicas.- ácidos, compuestos de metales tóxicos (Mercurio, Cadmio, Plomo) que envenenan el agua. Sustancias químicas orgánicas.- petróleo, plásticos, plaguicidas, detergentes que

amenazan la vida. Sedimentos o materia suspendida.- partículas insolubles de suelo que enturbian el agua, y que son la mayor fuente de contaminación. Sustancias radiactivas que pueden causar defectos congénitos y cáncer. Calor.- ingresos de agua caliente que disminuyen el contenido de oxígeno y hace a los organismos acuáticos muy vulnerables. (Mather 1997)

Entre las actividades antropogénicas causantes de la contaminación de efluentes se encuentran las siguientes (Echarri 1998).

1. *Industrial*: produce diferentes tipos de residuos según el tipo de industria, entre ellos los metales. Normalmente en las industrias de los países desarrollados se cuenta con eficaces sistemas de depuración de aguas, sobre todo en el caso de contaminantes como metales tóxicos. Sin embargo, en los países en vías de desarrollo, son pocos los que cuentan con estos sistemas, lo que aumenta el problema de contaminación de efluentes. La construcción, la siderurgia, los fertilizantes, pinturas, barnices, tintes y la minería son algunos sectores industriales responsables de la emisión de metales al ambiente.

Sector industrial	Substancias contaminantes principales
Construcción	Sólidos en suspensión, metales, pH.
Minería	Sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, pH, cianuros.
Energía	Calor, hidrocarburos y productos químicos.
Textil y piel	Cromo, taninos, tensoactivos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, ácidos acético y fórmico, sólidos en suspensión.
Automoción	Aceites lubricantes, pinturas y aguas residuales.
Navales	Petróleo, productos químicos, disolventes y pigmentos.
Siderurgia	Cascarillas, aceites, metales disueltos, emulsiones, sosas y ácidos.
Química inorgánica	Hg, P, fluoruros, cianuros, amoniaco, nitritos, ácido sulfhídrico, F, Mn, Mo, Pb, Ag, Se, Zn, etc. y los compuestos de todos ellos.
Química orgánica	Organohalogenados, organosilícicos, compuestos cancerígenos y otros que afectan al balance de oxígeno.
Fertilizantes	Nitratos y fosfatos.
Pasta y papel	Sólidos en suspensión y otros que afectan al balance de oxígeno.
Plaguicidas	Organohalogenados, organofosforados, compuestos cancerígenos, biocidas, etc.
Fibras químicas	Aceites minerales y otros que afectan al balance de oxígeno.
Pinturas, barnices y tintas	Compuestos organoestámicos, compuestos de Zn, Cr, Se, Mo, Ti, Sn, Ba, Co, etc.

Tabla 1. Tipos de contaminantes producidos por sectores industriales (Mather 1997)

2. *Actividad doméstica*: Un hogar promedio tiene de 4 a 12 galones de materiales peligrosos y alrededor de un 20% de este material se deshecha por los desagües de las casas. Una

sustancia es peligrosa si es inflamable o si al combinarse con otras reacciona o explota, si es tóxica o corrosiva (Martínez 1997).

3. *Agricultura y ganadería*: Producen vertidos de pesticidas inorgánicos sumamente tóxicos como arseniatos de plomo y cadmio, sulfato de cromo, etc. Actualmente, han dejado de utilizarse, sin embargo, al ser persistentes, existen aún lugares con altas concentraciones de estos productos. La contaminación en tierras de cultivo y en lotes para pastar al ganado se considera fuentes de contaminación no puntuales al ser grandes áreas de terreno que descargan contaminantes al agua sobre una región extensa.

5.1.2 CONTAMINACIÓN CAUSADA POR METALES PESADOS.

En la actualidad se estima en más de un millón de sustancias diferentes que son introducidas en la aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos (Fôrstner, 1993). Muchas de ellas no son consideradas tóxicas, si bien pueden alterar las características organolépticas del agua, perturbar severamente el ecosistema y/o ser directamente nocivas para el hombre.

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. La contaminación en los ríos se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Unos de los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados, y entre ellos Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de origen antropogénico o debida a la actividad humana. La minería, los procesos industriales, los residuos domésticos y el uso de fertilizantes son fuente importante de contaminación que aportan metales al aire, al agua y al suelo especialmente (Singh, 1999)

Al contrario que muchos contaminantes orgánicos los metales pesados, generalmente, no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables por lo cual permanecen de manera indefinida por cientos de años (Murray, 1996). Por el contrario son muy contaminantes y sufren un ciclo global eco-biológico, donde las aguas naturales son el principal camino. Hoy en día los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de agua debido a su toxicidad y muy especialmente al comportamiento bioacumulativo (Moalla et al. 1998).

Asimismo los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas,

etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares (Dekov et al. 1998)

Estos elementos por otra parte, pueden pasar fácilmente de fases sólida y líquida de los sistemas acuáticos y viceversa, debido tanto a variaciones de los componentes bióticos como abióticos, lo que hace que los sedimentos no sean compartimentos cerrados de metales. Pueden resolubilizarse por distintos fenómenos y así, generalmente en formas químicas diferentes, son directamente incorporados por el hombre, o bien llegan indirectamente hasta él a través de la cadena trófica.

Las altas concentraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociados a sulfatos tales como el As, Cd, Cu, Pb y Zn pueden atribuirse a la minería y son causa del fuerte impacto en el medio ambiente (Salomoas 1995). En cambio, otros metales no-sulfurosos como el Cr, Ni y Hg posiblemente indican una contaminación antropogénica de metales pesados que están estrechamente asociados con las descargas industriales (Fernández 1997)

Las aguas procedentes de las industrias como la minería, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras y otras más contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el níquel, el cadmio y el arsénico. Las sales solubles en agua de los metales pesados como el plomo, cadmio y mercurio son muy tóxicos y acumulables por los organismos que los absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por alguno de sus eslabones (Valdés y Cabrera 1999).

La liberación de los metales pesados al ambiente, ha aumentado de forma continua debido a las actividades industriales y el desarrollo tecnológico. Al ser liberados, tienden a mantenerse en el lugar de la liberación, de forma indefinida, circulando y acumulándose en las cadenas alimenticias. Cuando las descargas de desechos industriales exceden los límites máximos permisibles, el problema es resuelto disolviendo los materiales peligrosos. De esta forma, los liberan al ambiente, en donde se concentran nuevamente (Gardea- Torresday 1996).

En México, existen ciertas condiciones particulares de descarga, que hacen referencia al conjunto de parámetros físicos, químicos y biológicos y a los niveles máximos permitidos en las descargas de agua residual. Estos parámetros son determinados por la Comisión Nacional del Agua, para el responsable de la descarga o para un cuerpo receptor específico, con la finalidad de preservar y controlar la calidad de las aguas conforme a la Ley de las Aguas Nacionales y su reglamento (NOM-001-ECOL-1996).

5.2 METALES PESADOS.

Los metales son elementos ubicuos y naturales, que existen como iones y compuestos que provienen de la tierra. Aquéllos que presentan características metálicas, una densidad mayor o igual a 5 g/cm^3 y un número atómico > 20 (exceptuando a los metales alcalinos y alcalinos térreos) son conocidos como metales pesados (Codina y Pérez 1993). Además se caracterizan por poseer un peso molecular comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg). Los llamados metales ligeros o no metales como el As, Ba y Se, son considerados como metales pesados por tener similitudes en cuanto a su origen y su comportamiento (Higueras y Oyrzun 2006).

La Norma Oficial Mexicana considera solamente al arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc dentro de esta clasificación (NOM-001-ECOL-1996). Estos metales pueden proceder de fuentes naturales o formas derivadas de las actividades humanas.

Los metales pesados son normalmente clasificados en las siguientes tres categorías: metales tóxicos (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co y Sn), metales preciosos (Pd, Pt, Ag, Au y Ru) y radioactivos (U, Th, Ra y Am), cuyo peso específico es usualmente mayor a 5.0 g/cm^3 (Volesky 1990, Bishop 2002).

Las fuentes naturales de las cuales provienen los metales pesados son el desgaste de cerros y la actividad volcánica. Las actividades antropogénicas que constituyen fuentes generadoras de metales pesados son: las refinерías, la industria de la transformación, las aguas residuales, los procesos nucleares y la producción de artículos como fertilizantes, plaguicidas, baterías y aleaciones de metales. La minería constituye una actividad que contribuye más ampliamente a la contaminación por metales pesados en el ambiente, debido a las sustancias tóxicas que se desprenden durante el proceso de extracción y separación de los minerales. Así mismo por la cercanía de la poblaciones a las regiones mineras que exponen a los habitantes, a las sustancias tóxicas biodisponibles que son acumuladas en el organismo; causando envenenamiento y en concentraciones altas la muerte (Cabrera et al. 1999).

En la actualidad la exposición a elementos metálicos se produce a través de la actividad laboral, igualmente por su presencia en el agua, los alimentos y el ambiente; en este último ha aumentado debido a las actividades humanas (González et al. 1997).

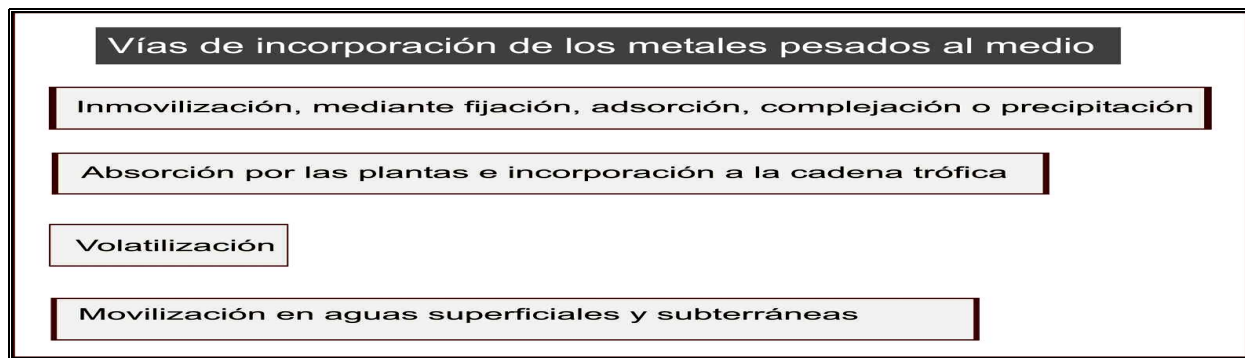


Figura 1 Vías de incorporación de los metales pesados al medio (Gregori 2006)

Una fuente de exposición la constituye la atmósfera, la cual se encuentra contaminada por diversos metales en forma de polvos, humos o aerosoles suspendidos en el aire y que son respirados por las personas. Estas partículas de metales tienen con frecuencia origen industrial, procedentes de combustiones fósiles y por su presencia en la gasolina (Ferrer 2003).

Existen elementos metálicos en el agua procedentes de las actividades industriales, de la minería y de las aguas residuales no tratadas; los cuales contaminan las aguas subterráneas y los ríos, arroyos, lagos y lagunas (Licsko et al. 1999).

En los alimentos se pueden encontrar elementos metálicos, cuya presencia es imprescindible, conocidos como metales esenciales, pero resultan tóxicos cuando su concentración excede determinados límites o son metales peligrosos para la salud humana (Blanco et al. 1998).

Algunos metales que son necesarios para el correcto funcionamiento del organismo en concentraciones traza son: Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mb, Se, Cr, Sn, Va, Si y Ni. Dentro de los metales considerados pesados el cobre, es un elemento esencial en la actividad de enzimas y proteínas así como en los procesos relacionados con la reproducción. El cromo es un metal que funciona como cofactor relacionado con la respuesta de la insulina en el metabolismo de los carbohidratos. El zinc es un elemento importante en varios procesos metabólicos: ayuda a la formación de la insulina, es necesario para la síntesis de proteínas y el proceso de contracción muscular, ayuda en la regulación del equilibrio ácido-base de la sangre, favorece el desarrollo del sistema nervioso y el esqueleto del feto. Así mismo, el níquel es un metal esencial en los humanos debido a que, contribuye al funcionamiento óptimo del páncreas (Soengas et al. 1997).

Sin embargo existen metales pesados que no son esenciales para el funcionamiento del organismo y pueden causar graves daños a la salud como en el caso del plomo, el arsénico, el cadmio y el mercurio (Ferrer 2003). Por lo tanto, lo que caracteriza la toxicidad de los metales es las concentraciones a las cuales pueden encontrarse y el tipo de especie que pueden formar en determinado medio.

Oligoelementos (Elementos presentes en concentraciones traza)	Requeridos en cantidades traza para el metabolismo de animales y plantas.	As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn
Metales pesados sin función biológica conocida	Su presencia en determinadas cantidades en seres vivos provoca disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos.	Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi.

Tabla 2 Metales pesados y su función en el organismo (Gregori 2006)

5.2.1 CADMIO

Generalidades

Su símbolo químico es Cd, su número atómico es 48 y su masa atómica es 112.4 g/mol además, posee 4 isótopos naturales y 2 isótopos radioactivos. Es un metal dúctil, inodoro, plateado, suave, que puede mejorarse por medio de aleaciones y posee una densidad de 8.64 g/cm³; formando parte del grupo IIB de la tabla periódica. Pertenece a los metales de transición y su número de valencia es +2 (ATSDR 2004).

El cadmio es insoluble en agua y soluble en el ácido nítrico diluido, el nitrato de amonio y el ácido sulfúrico caliente. El cadmio y los compuestos de cadmio no son combustibles pero pueden descomponerse al fuego y liberar humos tóxicos. El cadmio metálico reacciona con los halógenos, fosfatos, selenio, sulfuros mientras que los vapores del cadmio reaccionan con el oxígeno, el dióxido de carbono, el vapor de agua, el dióxido de sulfuro, el trióxido de sulfuro y el cloruro de hidrógeno (IARC 1993).

Aplicaciones

El cloruro de cadmio es un compuesto cuyo uso se destina al proceso de electroplatinado, de teñido, en las fotocopiadoras, espejos, química analítica, tubos de vacío, lubricantes y como intermediario químico en la producción de estabilizadores que contienen cadmio y en pigmentos (ATSDR 2004).

El sulfato de cadmio es usado en el proceso de electroplatinado, en pantallas fluorescentes, tubos de vacío, en química analítica, como un intermediario para la producción de pigmentos, estabilizadores y otros compuestos de cadmio, como fungicida y agente nematocida y electrolito en las celdas de Weston (IARC 1993, Picolo et al. 2003).

El nitrato de cadmio es empleado en emulsiones fotográficas, para impartir color a la porcelana y el vidrio, en reactores nucleares y para la producción de hidróxido de cadmio que es usado en las baterías alcalinas (HSBD 2007).

El sulfito de cadmio es utilizado principalmente en pigmentos para vidrio, cerámica, plásticos, textiles y papel. También es empleado en las celdas solares, pantallas fluorescentes, detectores de radiación, detectores de humo, transistores, diodos, fósforos y fotomultiplicadores (HSBD 2007, IARC 1993).

El uso del óxido de cadmio se designa especialmente a la producción de las baterías de níquel-cadmio, como catalizador y en contactos eléctricos, barnices resistentes, plásticos resistentes al calor y en la manufactura de plásticos (como el teflón y el PVC) y los plásticos de nitrilo. También ha sido usado como agente nematocida y ascaricida en cerdos (HSBD 2007, IARC 1993).

Los pigmentos de cadmio, fueron producidos por primera vez en 1850, contienen sulfito de cadmio, zinc y selenio; los cuales le dan una gama de colores rojo, naranja y amarillo. Estos pigmentos son altamente insolubles y resistentes a altas temperaturas, por lo cual se emplean en embalajes para alimentos, para colorear plásticos, esmaltes, materiales de vidrio, cerámica y cualquier otro producto expuesto a altas temperaturas durante su fabricación o uso (Department of environment and conservation, NSW 2002).

Los recubrimientos de cadmio proveen una amplia protección ante la corrosión por lo que son empleados sobre el aluminio o el metal, que se exponen a ambientes alcalinos o agua salada. Así mismo poseen una baja resistividad eléctrica lo que los hace ideales para ser empleados en los conectores eléctricos. Igualmente son usados para aplicaciones de seguridad en la industria aeroespacial, en la industria eléctrica, en los sistemas de defensa, en la minería, en plantas nucleares e industrias del gas natural y de extracción (Department of environment and conservation, NSW 2002).

Sin embargo, más del 80 % se emplea en la fabricación de baterías recargables de níquel-cadmio. Las cuales son utilizadas en herramientas inalámbricas, teléfonos inalámbricos, instrumentos portátiles y para el funcionamiento de juguetes. A nivel industrial el uso de estas baterías se destina a aplicaciones en aviación y trenes, fuentes de electricidad de emergencia, sistemas a control remoto y vehículos eléctricos. Las baterías de níquel-cadmio tienen una larga durabilidad, características de carga y descarga rápida, un rango de operación amplio en temperaturas y costos efectivos; es por ello que son extensamente empleadas a pesar del desarrollo de otro tipo de baterías químicas (Sorahan et al. 2004).

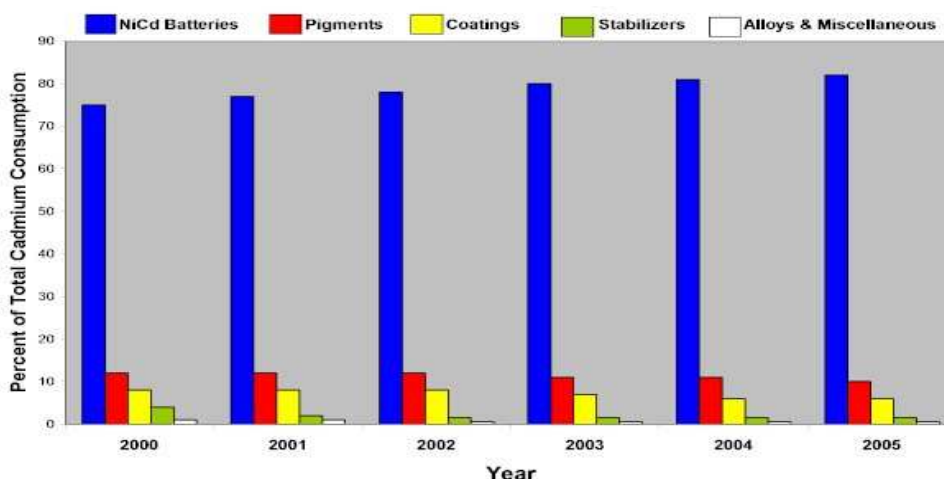


Figura 2. Patrones de tendencia en el consumo de cadmio en occidente del 2000-2005. (Modificado de Cadmium organization 2007).

Fuentes

Se estima que el promedio de cadmio en la corteza terrestre es de 0.1 mg/kg. Este elemento se localiza en rocas y suelos en forma natural (Merian 1991). Aunque el cadmio se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, sus proporciones son bajas. Los minerales del cadmio no se encuentran en concentraciones y cantidades considerables para propiciar una actividad minera específica. Se encuentra generalmente como mineral combinado con otras sustancias tales como el oxígeno (óxido de cadmio), cloro (cloruro de cadmio) o azufre (sulfato de cadmio) (ATSDR 2004).

La greenockita (CdS) es la más común de los minerales del cadmio, se encuentra asociada con la escalerita (ZnS). Por lo tanto el cadmio es recuperado como subproducto en las operaciones de minería, fundición y refinación del zinc, así como del cobre y del plomo (Higueras y Oyrzun 2006). La mayor parte del cadmio es extraído durante la producción de otros metales como zinc, plomo y cobre.

La presencia de cadmio ocurre como resultado de un proceso gradual de erosión y abrasión de las rocas, de los incendios forestales y los procesos de actividad volcánica. Debido a ello, se puede encontrar en el aire, el agua, el suelo y los alimentos. La actividad volcánica es la mayor fuente natural de liberación de cadmio a la atmósfera (Dorroso y García 2005).

El cadmio se encuentra disponible de manera comercial en un rango de pureza del 99 % al 99.9999% en forma de polvos, barras, cristales, hojas y lingotes. Existen comercialmente sales de cadmio las cuales son: cloruro de cadmio, sulfato de cadmio, nitrato de cadmio, óxido de cadmio y sulfito de cadmio (IARC 1993).

Las aplicaciones industriales del cadmio fueron desarrolladas a finales del siglo XIX e inicios del siglo XX. Las emisiones de cadmio aumentaron enormemente después de la segunda guerra

mundial. El 90% de ellas son resultado de la actividad humana y se relacionan de la siguiente manera (Merian 1991):

- Complejos metalúrgicos no ferrosos.
- Combustibles fósiles, incineración.
- Producción de hierro y acero.

Al agua y al suelo llegan por vertederos y derrames o escapes de sitios de desechos peligrosos.

El cadmio no se degrada pero puede cambiar de forma dentro de los organismos por tiempos muy largos, lo que permite su acumulación (ATSDR 2004). El resultado es el alto nivel de cadmio en las cadenas tróficas marinas, terrestres y dulciacuícolas.

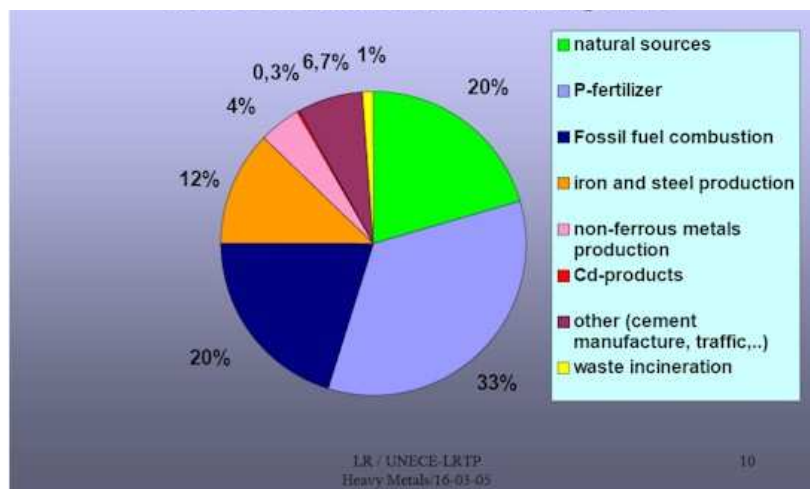


Figura 3. Contribuciones relativas (%) de las diferentes fuentes de cadmio a la exposición humana. (Modificado de Cadmium organization 2007).

Salud

El cadmio es un metal pesado no esencial en el ser humano, por lo que es dañino en dosis muy pequeñas; provocando efectos tóxicos agudos a corto plazo y crónicos a mediano y largo plazo.

Su principal vía de acceso es la oral, debido a la ingestión de alimentos y agua contaminada; siendo la forma más común de exposición entre los no fumadores y personas no expuestas profesionalmente. Aunque los compuestos de cadmio se absorben relativamente poco en el tracto gastrointestinal, la presencia de toxicidad sistemática seguida a la ingestión es un indicador que la absorción del cadmio ocurre y por lo tanto los compuestos de cadmio deben ser considerados potencialmente dañinos al ser ingeridos. El consumo diario en un adulto se estima aproximadamente en 30 µg, a lo cual contribuyen ampliamente los productos de granos de

cereal, patatas y otros vegetales. La exposición a través del agua contaminada es relativamente baja. De acuerdo a la Organización Mundial de la salud (OMS) la dosis máxima diaria en la dieta para proteger la exposición humana al cadmio es de $70 \mu\text{g g}^{-1}$ (ATSDR 2004, Blanco et al. 1998).

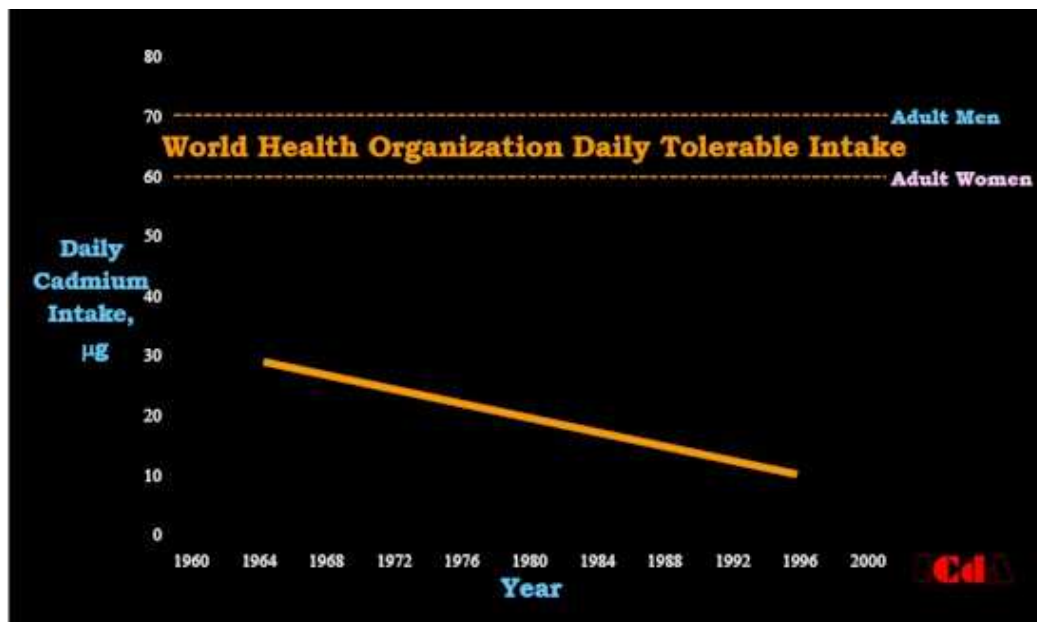


Figura 4 Cantidad diaria de cadmio presente en la población (Modificado de Cadmium organization 2007).

Otra vía de acceso es la respiratoria por inhalación de aire contaminado, siendo absorbido de esta forma en mayor cantidad que cuando es ingerido. Además, se pueden absorber cantidades significativas de este metal por vía pulmonar, como consecuencia de la inhalación de humo de tabaco o por la exposición profesional al polvo de cadmio atmosférico (Ferrer 2003, Sorahan et al. 2004).

A nivel dérmico la absorción del cadmio no es significativa sin embargo, puede presentarse irritación de la piel por contacto con algunos compuestos del cadmio. Además la exposición a compuestos y vapores de cadmio pueden producir severos daños corrosivos a los ojos. (Senth y Khandewal 2006).

El cadmio está incluido en la lista de sustancias químicas consideradas potencialmente peligrosas a nivel global por el Programa Ambiental de las Naciones Unidas.

El cadmio no es biodegradable y su vida media en humanos es prolongada entre 10-30 años (Abu-Hayyeh et al. 2001). Tiene una absorción poco efectiva entre el 5-15 %, por lo que se acumula en el riñón y el hígado. Los órganos diana son el aparato respiratorio, el hígado y los riñones. La vida media del cadmio en el riñón se ubica entre los 18 a los 30 años (SAG 2001). Las posibilidades de eliminación son escasas y la vida media es mayor de 30 años (Hengstler,

et al. 2003). La acumulación del cadmio en el cuerpo aumenta con la edad, observándose una disminución después de los 50 años (Instituto Nacional de Ecología 2005).

A nivel renal la intoxicación por cadmio produce proteinuria (presencia de proteínas en la orina), glucosuria (presencia de glucosa en la orina) e incapacidad para la reabsorción de calcio, provocando osteomalacia (reblandecimiento óseo) (Senthil y Khandewal 2006).

En los pulmones ocasiona lesiones, bronconeumonía, problemas respiratorios, enfermedad pulmonar obstructiva crónica y edema pulmonar. En investigaciones científicas se ha demostrado que la exposición a través de las vías respiratorias al cadmio y compuestos del cadmio se relaciona con un aumento en el riesgo de padecer cáncer de pulmón (Sorahan et al. 2004).

Los fumadores están expuestos a una cantidad de 1.7 µg de cadmio por cigarrillo. El cadmio inhalado a través del humo del cigarro se deposita en la aorta y tarda de 10-30 años en ser eliminado. La cantidad de cadmio acumulado aumenta conforme al número de años que la persona haya fumado. El acumulamiento del metal provoca una destrucción del tejido elástico de la aorta lo que ocasiona una extensiva arterosclerosis aórtica (Abu-Hayyeh et al. 2001).

Los efectos de la intoxicación causada por el cadmio pueden ser divididos en dos tipos:

- La intoxicación aguda se caracteriza por la presencia de dolor abdominal, náuseas y diarrea. Es causada por una exposición intensa. Además se presentan síntomas similares a la gripe, desarrollándose un edema pulmonar en 24 horas alcanzando un máximo en 3 días. Puede presentarse la muerte por asfixia, pero si el problema se identifica oportunamente se puede eliminar en una semana (Higuera y Oyrzun 2006).
- La intoxicación crónica con cadmio es un caso raro que puede presentarse y se caracteriza por alteraciones en los túbulos renales que asemejan al síndrome de Fanconi. Además se ha asociado con hipertensión, alteraciones en el metabolismo de los carbohidratos, alteraciones en el sistema inmunológico, carcinogénesis, teratogénesis y daño testicular. Otras complicaciones que pueden presentarse son: anemia, decoloración de los dientes y pérdida del sentido del olfato (Higuera y Oyrzun 2006).

Estudios realizados indican que la exposición a los compuestos del cadmio causa problemas genéticos los cuales incluyen mutaciones, rompimientos de la cadena del ADN, daño a nivel de los cromosomas, interrupción en los procesos de reparación del ADN y mutación de células sanas a células tumorales (IARC 1993).

El cadmio al ser absorbido se incorpora a la sangre, a su paso por el hígado es ligado a una proteína llamada metalotioneína formando un complejo cadmio-metalotioneína (CdMT). La unión del cadmio a la metalotioneína previene el efecto tóxico que ejercen los iones libres del cadmio. Este complejo es posteriormente liberado a la circulación y es filtrado por las células renales de la membrana glomerular del riñón y se introduce por endocitosis a la célula tubular proximal renal. Los lisosomas del citoplasma liberan al cadmio de la metalotioneína, que es degradada posteriormente por proteasas. El cadmio libre (intracelular) es capturado por el glutatión reducido y 2 horas después es nuevamente capturado por la metalotioneína sintetizada en la célula renal. Cuando estos dos mecanismos se saturan por dosis altas del metal se causa el daño celular tubular renal.). El 50 % de la carga corporal de cadmio se acumula en el riñón causando que aumente la excreción de calcio y proteínas lo que conduce a la insuficiencia renal o la nefritis intersticial crónica (García R, et al. 1999, Picololo, et al. 2003).

En el organismo el cadmio presenta afinidad por los grupos –SH de las proteínas intracelulares inhibiendo a diversos tipos de enzimas y proteínas con función de almacenamiento, transporte, entre otras; con lo cual puede afectar varios mecanismos. Así mismo el cadmio provoca el desplazamiento del Zn en los enlaces –S- causando deficiencias y alteraciones enzimáticas. También presenta afinidad por los radicales –OH, carboxilo, fosfatidil, cisteinil, histidil y el desplazamiento competitivo con el Cu, Fe y Ca. Por lo cual el cadmio libre intracelular reacciona con metaloenzimas, moléculas relacionadas con el calcio como la calmodulina, la actina, y endonucleasas capaces de activar los procesos de apoptosis (muerte celular programada) (Ramírez 2002).

Remoción

De acuerdo a un inventario realizado por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU en el 2001, se liberaron 844,000 lb (383 toneladas) de cadmio al ambiente; de las cuales el 75 % fue liberado en sitio. De igual manera fueron emitidas 15 millones de libras (6,804 toneladas) de compuestos de cadmio en ese mismo año, de las cuales el 80 % fueron liberadas en sitio. Es por ello que son importantes los mecanismos de remoción para este metal.

En las aguas residuales con más de 1mg/L, el cadmio puede ser separado por precipitación, electrólisis, o intercambio iónico, logrando niveles de hasta 100 a 500 µg/L (Merian 1991).

5.2.2 PLOMO.

Generalidades

El plomo es considerado uno de los metales más dañinos y peligrosos para la salud humana. Su símbolo es Pb, su número atómico es 82, y su masa atómica es 207.19 g/mol. Tiene un punto

normal de fusión de 327.4 °C, un punto normal de ebullición de 1770 °C y una densidad de 11.35 g/mL. Es un metal suave y maleable, gris azulado, formando parte de los metales pesados. Es un metal ubicuo y no esencial, presenta números de valencia del orden de 4+ y 2+, formando compuestos; siendo los más comunes los del estado de oxidación +2 (Merian 1991, ATSDR 2004).

Aplicaciones.

El plomo debe sus múltiples aplicaciones a propiedades tales como su bajo punto de fusión, alta densidad, baja dureza, resistencia a ácidos y a corrosión, estabilidad química en el aire, agua y tierra (Facultad de química de la UNAM 2005). Estas propiedades permiten que este metal pueda fácilmente ser moldeable y adecuarse para ser aplicado principalmente en el sector industrial y minero.

El plomo se emplea en la fabricación de baterías empleadas en sistemas de emergencia o en aparatos como computadoras. Así mismo se usa en el revestimiento de cables eléctricos y redes de tuberías. Debido a su elevada densidad y propiedades nucleares, se usa como blindaje protector de materiales radioactivos y en aparatos de rayos x. (Yarto y Díaz 2004).

De igual manera, el plomo metálico se emplea en la fabricación de tanques para pipas, cisternas, balas y linotipos de metal. También se encuentra en aleaciones con antimonio, estaño y cobre que se utilizan para la fabricación de celdas de almacenamiento para las baterías de los acumuladores. En la industria cerámica su principal uso se remite al revestimiento de materiales y los pigmentos con base de plomo se usan como capa protectora para estructuras de acero. El óxido de plomo es empleado para proporcionarle el efecto vidriado a la loza. En México el uso del plomo en las actividades artesanales es muy común, por ello desde 1991 existe una norma que ha limitado el uso del material en el proceso de vidriado de la loza. Por lo cual se buscan nuevas alternativas para lograr este efecto sin emplear plomo de manera directa (Instituto Nacional de Ecología 2005, Meyer et al. 1999).

En las pinturas y barnices se emplean el monóxido de plomo, el plomo rojo y el sulfato de plomo. El cromato de plomo es utilizado para dar el color amarillo a los lápices y en las líneas marcadas en el asfalto, es un compuesto poco soluble y poco biodisponible. El carbonato de plomo era un compuesto empleado en las pinturas utilizadas para exteriores, pero su uso se ha suspendido en México desde 1991. Por su parte el arseniato de plomo se empleó en insecticidas y el borato de plomo como estabilizador de plásticos. También se ha suspendido en México y otros países del mundo, el uso de la soldadura de plomo en las latas que contenían alimentos o bebidas destinadas al consumo humano (Merian 1991, Meyer et al. 1999).

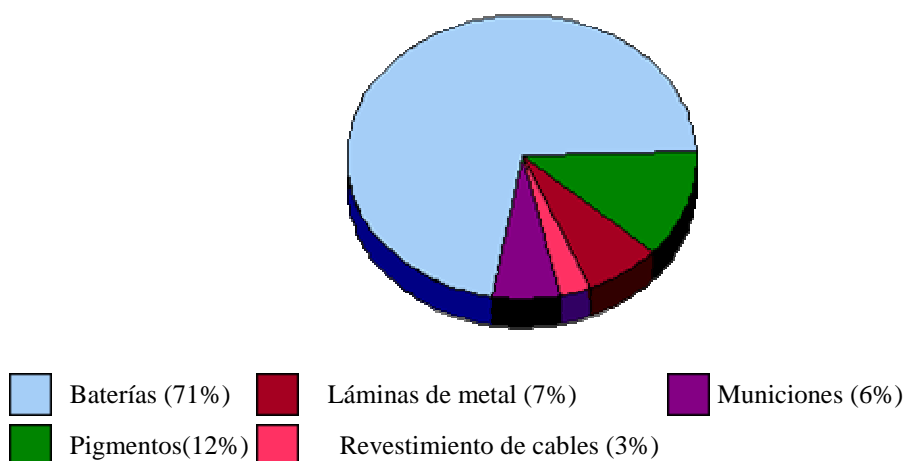


Figura 5 Porcentajes de los usos principales del plomo en los últimos 5 años. (ILZSG 2006)

Fuentes.

El plomo es un metal que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre en un promedio de 16mg/Kg, calculándose en un porcentaje del 0.00002 %. Fue uno de los primeros metales extraídos por el hombre y su uso se remonta a por lo menos hace 7000 años. Se encuentra en una gran cantidad de minerales, el más común de estos minerales es la galena (sulfuro de plomo, PbS) que se utiliza como fuente de obtención del plomo, posteriormente se encuentran en menor cantidad; la anglosita (sulfato de plomo II, PbSO₄) y la cerusita (carbonato de plomo, PbCO₃) (Emsley 2001).

En los últimos años la explotación del plomo ha ido en aumento con lo cual se han extraído, concentrado y usado grandes cantidades; que posteriormente han sido eliminadas y remitidas al ambiente. Esto ha llevado a que altas cantidades de plomo sean acumuladas en los organismos vivos incluyendo al hombre.

La mayor parte de la contaminación por plomo, proviene de actividades mineras, producción de materiales industriales, de la quema de combustibles fósiles, de pinturas en hogares, edificios muelles y barcos, juguetes, trastes de cerámica, loza y barro con colores brillantes de alfarería. Además de los basureros de desechos tóxicos, el tráfico vehicular y su uso como aditivo en la gasolina. (ATSDR 2004, Emsley 2001).

En el caso de la loza de cerámica y de las copas coloreadas de vidrio que contienen plomo al estar en contacto con alimentos ácidos (limón, piña, vino, tomates, jugos de cítricos), liberan al plomo y contaminan los alimentos; pudiendo provocar graves intoxicaciones. La caza constituye una actividad en la que el empleo del plomo a través de los cartuchos de bala puede causar estragos puesto que, se dejan miligramos de plomo en la herida del animal. Además en algunos casos las actividades de caza ocasionan que se dejen cartuchos en el suelo que son

ingeridos por los animales, y muchos de ellos son destinados al consumo humano por lo cual el plomo llega a la ingesta de las personas (Zhang et al. 2000).

A pesar de que se ha ido retirando del mercado la gasolina sin plomo en los países del mundo, incluyendo a México, se ha considerado que aproximadamente el 75 % del plomo contenido en la gasolina se emitía por los automóviles en forma de polvo fino y el 25 % restante se depositaba en el aceite, las fuentes internas del motor y el sistema de escape (Zhang et al. 2000).

Entre los principales países productores de plomo se encuentran de mayor a menor orden: Australia, Estados Unidos de América, China, Canadá, Kazakhstán, Perú, México, Suiza, Sudáfrica, Corea del Norte y Rusia. Además también se incluyen países como Polonia y Marruecos. Respecto a América Latina Perú y México son los principales productores de plomo (Cortez et al. 2003).

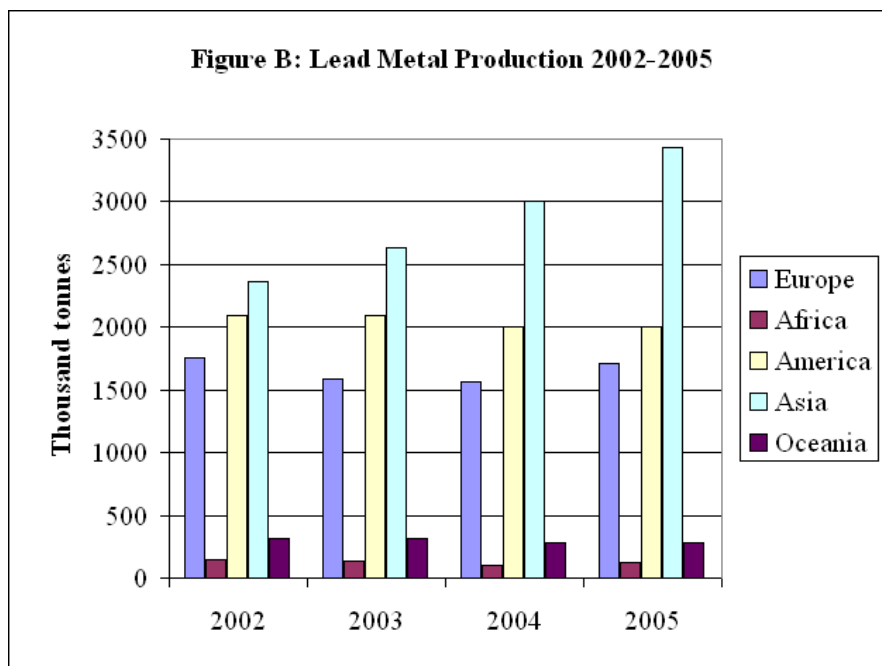


Figura 6. Producción de plomo durante el periodo 2002-2005 a nivel mundial (ILZSG 2006)

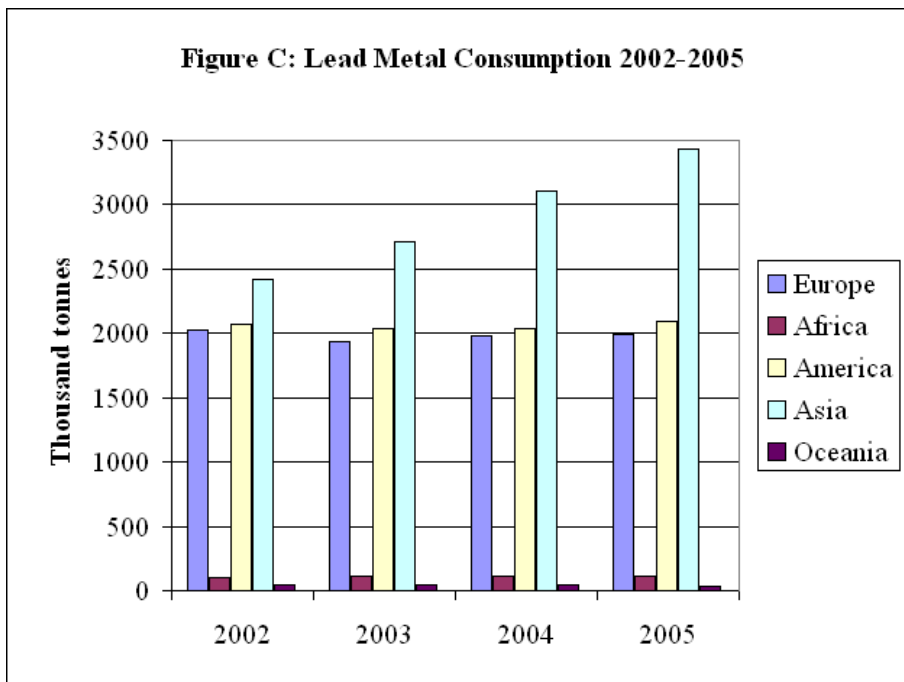


Figura 7. Consumo de plomo durante el periodo 2002-2005 a nivel mundial (ILZSG 2006)

De acuerdo a los casos citados, este metal es una fuente de exposición para todos los grupos de edad, en especial para las personas que tienen antecedentes de haber laborado o vivido cerca de zonas de explotación minera, refinerías, fundidoras de plomo o en sitios donde se acumula plomo o minerales relacionados a él.

Salud.

El plomo es un metal no esencial para el funcionamiento de los organismos vivos, es uno de los cuatro metales que tienen un mayor efecto dañino sobre la salud humana. El plomo puede entrar al cuerpo humano a través de la comida en un 65%, por agua en un 20% y por aire en un 15%. Este metal pesado está considerado dentro del 10% de los materiales más peligrosos para la salud humana (Yarto y Díaz 2004).

Las dos principales vías de acceso de los compuestos de plomo al organismo son el tracto gastrointestinal y los pulmones. Cerca del 10 % del plomo ingerido es excretado en la orina y en menor cantidad en el sudor, en el pelo y en las uñas. El 90 % del plomo que se encuentra en el cuerpo humano se deposita en el esqueleto óseo y es relativamente inerte, y el que pasa a través del torrente sanguíneo puede depositarse en los tejidos.

Todos los compuestos de plomo son tóxicos en diferente grado, dependiendo de su naturaleza química y grado de solubilidad de cada compuesto, los más tóxicos son los compuestos orgánicos. (Emsley 2001).

Las partículas de plomo finas de una medida de 10-100 μm , pueden provocar los siguientes daños: adherirse fuerte a la piel debido a su tamaño pequeño, es soluble en el tracto gastrointestinal y se absorbe muy sencillamente a través del sistema respiratorio (Higueras y Oyrzun 2006).

Los problemas relacionados con una marcada sobre exposición al plomo en los adultos se relacionan con lo siguiente (Yarto y Díaz 2004, Higueras y Oyrzun 2006, Martínez 2002).

- Daño en los riñones: La contaminación por el plomo en los riñones produce cambios en las mitocondrias e inflamación de las células del epitelio del túbulo proximal y alteraciones funcionales que provocan aminoaciduria, glucosuria e hiperfosfaturia (síndrome de Fanconi).
- Daño en el tracto gastrointestinal: Los signos más comunes de intoxicación por plomo son los gastrointestinales y sus síntomas comprenden anorexia, náusea, vómito, diarrea y constipación, seguida de cólicos.
- Daños en el sistema reproductor.
- Daños en los órganos productores de la sangre: El plomo puede afectar la síntesis de la hemoglobina y el tiempo de vida media de los glóbulos rojos.
- Daños neurológicos: Este metal puede afectar al sistema nervioso central y periférico, afectando también a los procesos de la memoria.
- También puede causar debilitamiento de los dedos y muñecas o tobillos.

Se ha establecido que niveles de plomo en sangre de 0.48 $\mu\text{g/l}$ puede provocar en los niños los siguientes daños: Daños durante el desarrollo de los órganos del feto, daños en el sistema nervioso central, disminución de las habilidades mentales e iniciación de desórdenes del comportamiento y daño en las funciones del calcio (Higueras y Oyrzun 2006, Martínez 2002).

Además niveles aún mayores, del orden de 1.2 $\mu\text{g/l}$ pueden causar: Disminución del descenso del desarrollo cognitivo y del comportamiento, déficits neurológicos que pueden persistir hasta la adolescencia, elevación de los umbrales auditivos, peso reducido en los recién nacidos y desarrollo cognitivo temprano anormal (Higueras y Oyrzun 2006).

Remoción.

La remoción de plomo de aguas residuales se realiza por precipitación como carbonato, PbCO_3 , o hidróxido, Pb(OH)_2 (Eckenfelder 2000).

5.3 BIORREMEDIACIÓN.

Se define como biorremediación al proceso de adicionar materiales a ambientes contaminados para producir una aceleración del proceso natural de biodegradación, siendo éste último el proceso natural mediante el cual bacterias u otros microorganismos alteran y convierten moléculas en otras sustancias, como ácidos grasos y CO₂ (Chay 2005). Otros autores indican que la biorremediación es el empleo de microorganismos, plantas o enzimas para la depuración de poluciones en distintos ambientes, y a la biodegradación como la transformación parcial de poluciones por agente biológicos como los microorganismos. (Frioni 2004, Alexander 1999)

Para lograr éxito en la biorremediación es necesario seguir las siguientes especificaciones:

1. Empleo de microorganismos degradadores apropiados. Deben estar presentes en el suelo, agua, o disponibles para la inoculación.
2. Los organismos deben presentar las actividades catabólicas necesarias para degradar el contaminante a velocidad razonable que lleve a su concentración a estándares regulares.
3. El polucionante debe estar disponible para el organismo.
4. Las condiciones del ambiente deben ser apropiadas para el desarrollo microbiano. Factores importantes incluyen temperatura del suelo y pH.
5. El costo debe ser menor o por lo menos más económico que otras tecnologías aplicables. (Frioni 2004)

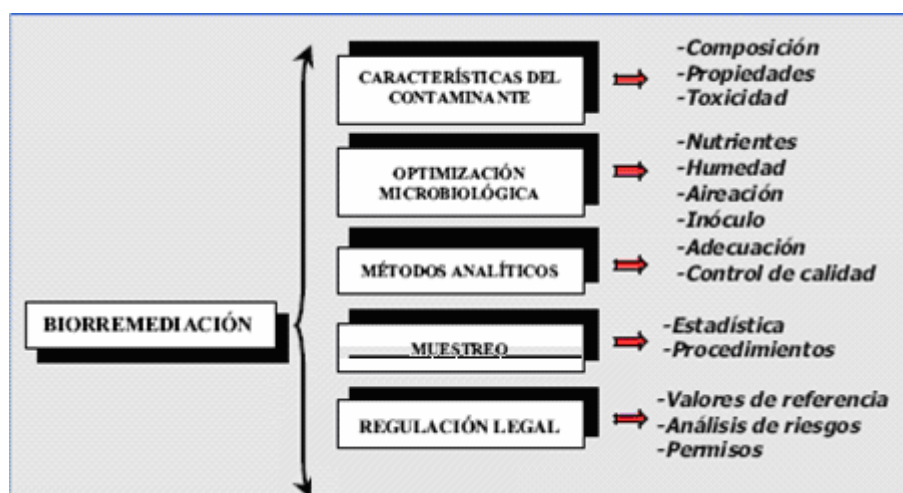


Figura 8. Parámetros implicados en la biorremediación (Modificado de Walter y Crawford 1997).

La biorremediación es una tecnología que utiliza el potencial metabólico de los microorganismos (fundamentalmente bacterias, pero también hongos y levaduras) para transformar contaminantes orgánicos en compuestos más simples poco o nada contaminantes, y, por tanto, se puede utilizar para limpiar terrenos o aguas contaminadas (Glazer y Nikaido 1995). Su ámbito de aplicabilidad es muy amplio, pudiendo considerarse como objeto cada uno de los estados de la materia (Atlas y Unterman 1999):

- Sólido: con aplicaciones sobre medios contaminados como suelos o sedimentos, o bien directamente en lodos, residuos, etc.
- Líquido: aguas superficiales y subterráneas, aguas residuales.
- Gases: emisiones industriales, así como productos derivados del tratamiento de aguas o suelos.

También se puede realizar una clasificación en función de los contaminantes con los que se puede trabajar (Alexander 1999, Eweis et al. 1999):

- Hidrocarburos de todo tipo (alifáticos, aromáticos,...).
- Hidrocarburos clorados (PCBs, pesticidas, herbicidas,...).
- Compuestos nitroaromáticos (TNT y otros).
- Metales pesados: Estos no se metabolizan por los microorganismos de manera apreciable, pero pueden ser inmovilizados o precipitados.
- Otros contaminantes: Compuestos organofosforados, cianuros, fenoles, etc.

Los diferentes biotratamientos pueden emplearse para descontaminar suelos o agua. Se clasifican en dos categorías: *in situ* y *ex situ* (Gregori 2006, Walter y Crawford 1997).

- La biorremediación *in situ* se destina al tratamiento de aguas, suelos o arenas contaminadas en el lugar donde se encuentran. En este tipo de metodologías se modifican las condiciones fisicoquímicas (nutrientes, humedad, oxígeno) en la zona contaminada con el fin de favorecer el incremento y la tasa metabólica de los microorganismos, logrando aumentar la velocidad de degradación de las sustancias tóxicas.
- La biorremediación *ex situ* consiste en excavar el suelo contaminado o en extraer el agua subterránea por bombeo para aplicar el tratamiento. Estas técnicas se emplean cuando las sustancias tóxicas no pueden ser eliminadas por métodos *in situ*, si la sustancia no se pueda degradar, por las características del medio o porque se requiera la descontaminación en un menor lapso de tiempo. Estos procedimientos presentan ventajas tales como el poder optimizar los parámetros microbiológicos y el control del proceso aunque, tienen un costo mayor.

Para funcionamiento de las técnicas de biorremediación es necesario que los microorganismos sean fisiológicamente activos. Pueden realizarse empleando microorganismos autóctonos, los cuales llevan a cabo la degradación del contaminante en el mismo sitio del que provienen. Para favorecer sus actividades es necesario añadir nutrientes, una temperatura óptima y condiciones adecuadas de oxígeno. Así mismo, pueden emplearse microorganismos de otros lugares (microorganismos exógenos o aloctonos), de eficacia comprobada. La utilización de estos microorganismos requiere que se modifiquen condiciones que favorezcan la proliferación de los microorganismos introducidos fases (Gregori 2006, Head 1998).

Las técnicas de biorremediación pueden ser aplicadas en condiciones aeróbicas y anaeróbicas. En condiciones aerobias los microorganismos emplean el oxígeno disponible en la atmósfera para poder funcionar. De esta manera los convierten los contaminantes en dióxido de carbono y agua. En condiciones anaeróbicas se quiere la ausencia de oxígeno para poder llevar a cabo la actividad, los microorganismos descomponen los compuestos químicos para liberar la energía que requieren. Estas condiciones se aplican mayoritariamente al tratamiento de suelos. Sin embargo en algunas ocasiones, en los procesos anaeróbicos y aeróbicos se pueden formar productos intermediarios de diferente toxicidad (Walter y Crawford 1997).

La biorremediación es parte de las tecnologías de remediación consideradas limpias no contaminantes. Los procesos pueden clasificarse según el tipo y estado de material biológico que se utilice, en este caso se definen dos técnicas diferenciadas: la bioacumulación y la biosorción. (Flores et al. 2001).

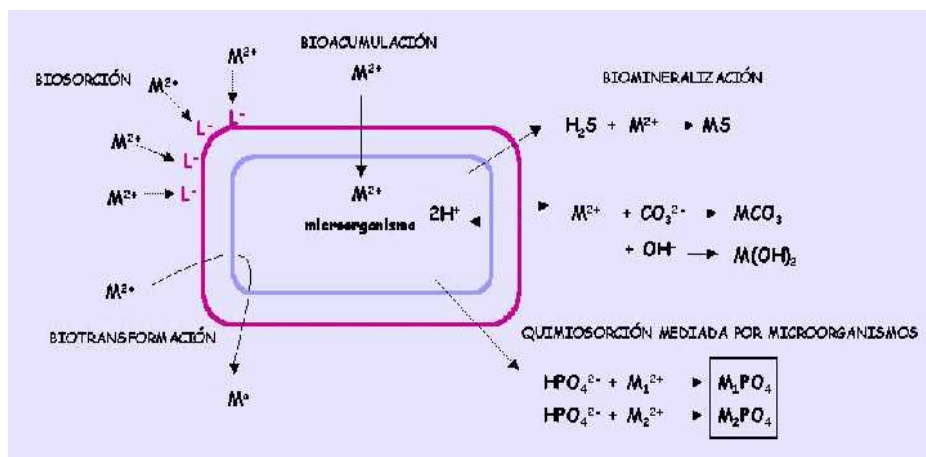


Figura 9. Mecanismos de interacción entre metales pesados y microorganismos (Flores et al. 2001).

Dentro de las ventajas técnicas de la biorremediación podemos citar su amplio ámbito de aplicabilidad en cuanto a compuestos orgánicos, como ya se ha mencionado anteriormente, pueden sumarse las siguientes: Mientras que los tratamientos físicos y buena parte de los químicos están basados en transferir la contaminación entre medios gaseoso, líquido y sólido, en la biorremediación se transfiere poca contaminación de un medio a otro. Es una tecnología poco intrusiva en el medio y generalmente no requiere componentes estructurales o mecánicos dignos de destacar. Comparativamente, es económica y, al tratarse de un proceso natural, suele tener aceptación por parte de la opinión pública.

La biorremediación tiene también inconvenientes y limitaciones. Por ejemplo, la biodegradación incompleta puede generar intermediarios metabólicos inaceptables, con un poder contaminante similar o incluso superior al producto de partida. El tiempo requerido para un tratamiento

adecuado puede ser difícil de predecir y el seguimiento y control de la velocidad y/o extensión del proceso es laborioso (Atlas y Unterman 1999).

Se considera biorremediación de metales pesados a los procesos de eliminación de metales tóxicos desde los efluentes, utilizando para lograr dicho objetivo, materiales de origen biológico. Las medidas biocorrectivas o los sistemas de biorremediación consisten principalmente en el uso de los microorganismos naturales (levaduras, hongos o bacterias) existentes en el medio para descomponer o degradar sustancias peligrosas en sustancias de carácter menos tóxico o bien inocuas para el medio ambiente y la salud humana (Arroyo et al. 2004).

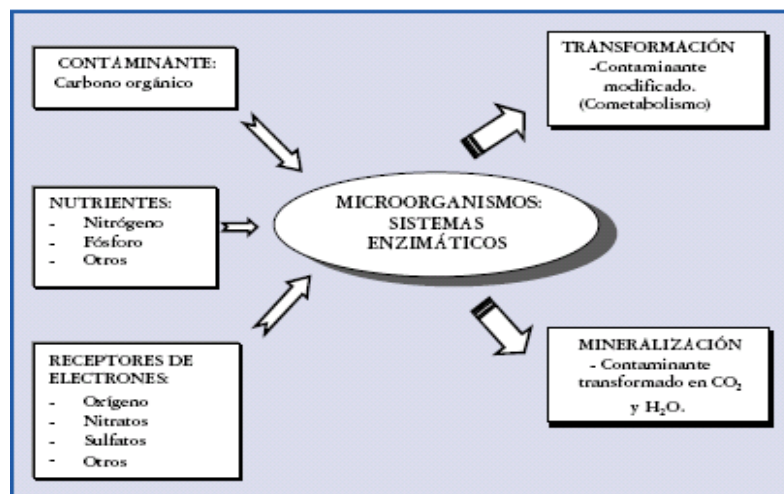


Figura 10. Actividades microbianas en el proceso de biorremediación. (Atlas y Unterman 1999)

Los procesos por los cuales los organismos interactúan con los metales tóxicos son muy diversos. Sin embargo, existen en la práctica tres categorías generales de procesos biotecnológicos para el tratamiento de residuos líquidos que contienen metales tóxicos: la biosorción; la precipitación extracelular y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas, derivadas de células microbianas (Gadd y White 1993).

Para la aplicación exitosa de un tratamiento de biorremediación se debe de aplicar un estudio de bioavilidad, compuesto de las siguientes fases (Head 1998):

- Revisión bibliográfica encaminada a obtener datos acerca de la biodegradabilidad de los contaminantes y relaciones con casos similares.
- Estudios iniciales con el fin de obtener parámetros ambientales tales como: temperatura, pH, nutrientes entre otros.
- Muestreos para conocer y analizar los microorganismos nativos, la densidad de la población y el potencial enzimático.

- Estudios previos efectuados a escala piloto para comparar las diferentes alternativas de biorremediación.

5.3.1 BIOSORCIÓN

El término biosorción, se utiliza para referirse a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa muerta, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción. El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas. Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La calidad del sorbente está dada por la cantidad del sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada (Bedell y Darnall 1990).

Los fenómenos de biosorción de metales se caracterizan por la retención del metal mediante una interacción físicoquímica del metal con ligandos pertenecientes a la superficie celular. Esta interacción se produce con grupos funcionales expuestos hacia el exterior celular pertenecientes a partes de moléculas componentes de las paredes celulares, como por ejemplo carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo. Es un mecanismo de cinética rápida que no presenta una alta dependencia con la temperatura y en muchos casos puede estudiarse en detalle mediante la construcción de los modelos de isotermas (Vullo 2003).

En la última década, el potencial para la biosorción de metales por biomasa ha quedado bien establecido. Muchas levaduras, hongos, algas y bacterias tienen la capacidad de concentrar metales a partir de soluciones acuosas diluidas y de acumularlas dentro de la estructura microbiana. Por razones económicas, resultan de particular interés los tipos de biomasa abundante, como los desechos generados por fermentaciones industriales de gran escala. Algunos de estos tipos de biomasa que absorben metales en cantidades elevadas, sirven como base para los procesos de biosorción de metales, previendo su uso particularmente como medios muy competitivos para la destoxificación de efluentes industriales que contienen metales y para la recuperación de metales preciosos (Holan y Volesky 1995).

Dentro de la biomasa de uso potencial como biosorbente de metales pesados obtenida a través de subproductos de procesos industriales encontramos (Atkinson et al. 1998)

- *Saccharomyces cerevisiae* (industria alimentaria).
- *Penicillium chrysogenum* (industria de antibióticos).
- *Rhizopus arrhizus* (industria alimentaria).

- *Baccillus* spp. (industria de antibioticos y aminoácidos).

Los microorganismos utilizados como biosorbentes, aislados a partir de ecosistemas contaminados, retienen los metales pesados a intervalos de tiempo relativamente cortos al entrar en contacto con soluciones de dichos metales. Esto minimiza los costos en un proceso de remediación, ya que no requiere el agregado de nutrientes al sistema, al no requerir un metabolismo microbiano activo. La biomasa capaz de participar en estos procesos es fácilmente extraíble de sistemas acuosos como cursos de aguas o efluentes de diversos orígenes, por lo que el proceso global de biorremediación sería rentable, además dicha biomasa microbiana puede ser usada en su estado “natural” o modificada, por ejemplo por medio de un tratamiento alcalino, para mejorar la eficiencia de biosorción (Vullo 2003).

Biosorción	Bioacumulación
<i>Ventajas</i>	<i>Ventajas</i>
1. Independiente del crecimiento, biomasa muerta, no sujeto a limitaciones de toxicidad. 2. Son muy rápidos y eficientes en la remoción de metales, la biomasa se comporta como un intercambiador de iones. 3. Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados.	1. Aunque cada célula puede llegar a saturarse, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento. 2. La actividad metabólica puede ser la única forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compuestos organometálicos. 3. Se pueden mejorar las cepas por medio de manipulación genética, debido a que ésta es una propiedad microbiana más que un producto bajo explotación.
<i>Desventajas</i>	<i>Desventajas</i>
1. Rápida saturación, cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados, es necesario remover el metal antes de utilizarse nuevamente.	1. La toxicidad; sólo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones. 2. Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación. 3. La recuperación de los metales por desorción es limitada, debido a que pueden formar uniones intercelulares.

Tabla 3. Comparación de la biosorción y la bioacumulación de metales pesados por células muertas y vivas respectivamente. (Modificado de Glazer y Nikaido 1995).

5.4 GENERALIDADES: *Saccharomyces cerevisiae*

Levadura es un nombre genérico que agrupa a una variedad de hongos unicelulares, incluyendo tanto especies patógenas para plantas y animales, como especies no solamente inocuas sino de gran utilidad. *Saccharomyces cerevisiae* (Gr. *sacharon*, azúcar + *mykes*, hongo) es una levadura que pertenece al filo *Ascomycota*, a la clase hemiascomicetes, al orden *Endomycetales*, a la familia *Saccharomycetaceae* y al género *Saccharomyces* (Universidad de Paraguay 2004).

Esta levadura presenta células alargadas, globosas a elipsoidales con gemaciones o blastoconidios multilaterales (de 3-10 x 4,5-1 μm). En *S. cerevisiae* existe un sólo núcleo, una vacuola de gran tamaño y los organelos citoplasmáticos comunes. En esta levadura sólo está presente una mitocondria la cual es multirramificada (Hermosilla 2000).



Figura 11. Morfología de *Saccharomyces cerevisiae* (Modificado de Myco-UAL 2006).

Por lo general, las especies de *Saccharomyces* producen pseudomicelio en cultivos muy viejos, el pseudomicelio está constituido por células brotantes en las que los brotes hijos (las células hijas) no se desprenden de las células madres y las células hijas se desarrollan; presentándose entonces como cadenas de células que se entrelazan dando la impresión de unmicelio (Hermosilla 2000).

La levadura *S. cerevisiae* es capaz de crecer en medios simples, por lo que las condiciones para su crecimiento pueden ser reguladas adecuadamente. Las colonias que crecen en agar glucosado de Sabouraud son de color crema o rosadas, blandas y glabras. Las colonias jóvenes suelen ser húmedas y viscosas. Las levaduras se multiplican en los medios de cultivo como células aisladas individuales que se dividen logrando un aumento en su número (INRA y Maitre 2006).



Figura 12. Colonias de *Saccharomyces cerevisiae* en medio de cultivo (Modificado de INRA y Maitre 2006).

S. cerevisiae (“levadura de la cerveza”) es un hongo ambiental común y es un componente transitorio de las microbiotas digestiva y cutánea humanas. Se utiliza ampliamente en la elaboración de vino, cerveza, pan y otros alimentos, gracias a su capacidad de generar dióxido de carbono y etanol durante el proceso de fermentación. Este proceso se lleva a cabo cuando esta levadura se encuentra en un medio muy rico en azúcares (como la D-glucosa). En condiciones de escasez de nutrientes, la levadura utiliza otras rutas metabólicas que le permiten obtener un mayor rendimiento energético, y por tanto no realiza la fermentación (González y Valenzuela 2003).

5.4.1 CICLO DE VIDA DE *Saccharomyces cerevisiae*

Saccharomyces cerevisiae presenta un ciclo de vida haplodiplobióntico, con alternancia de generaciones haploide y diploide. Por lo cual posee dos tipos de reproducción celular: la que ocurre durante el ciclo vegetativo, que se lleva a cabo por gemación y la que ocurre en el ciclo sexual por medio de la esporulación. Se reproduce asexualmente durante la fase vegetativa por gemación (proceso de división celular que va acoplado a la mitosis), cuando se encuentra en su forma haploide. La célula crece formando una yema, luego se lleva a cabo la división celular y la síntesis de la pared. Al madurar la célula hija se separa de la célula madre por la formación de un septo, quedando cicatrices en la célula madre en los sitios donde ocurre la gemación. La célula hija surge cada vez en un sitio distinto de la célula madre, a esto se le llama gemación multipolar. Las células diploides al igual que las haploides se multiplican asexualmente por medio de la gemación (Bold et al. 1989, González y Valenzuela 2003).

La levadura *S. cerevisiae* se reproduce de manera sexual por conjugación entre dos células de tipo sexual opuesto (α, ∞), con la formación de un cigoto diploide (doble número de cromosomas), que se separa por gemación y prosigue con un ciclo celular vegetativo diploide. Cuando las células se encuentran en un medio carente de nitrógeno, pueden sufrir un proceso de esporulación con una división reduccional (meiosis: reducción de número de cromosomas a

la mitad); formando un asca que contiene cuatro ascosporas haploides, redondas o ligeramente ovaladas y de pared lisa en su interior. La pared de las ascas es delgada, cuando se encuentra madura se lleva a cabo una deliscuecencia y se expulsan las ascosporas. Las ascosporas germinan en presencia de nutrientes y en condiciones adecuadas, iniciando un nuevo ciclo vegetativo (Pozuelo 1998).

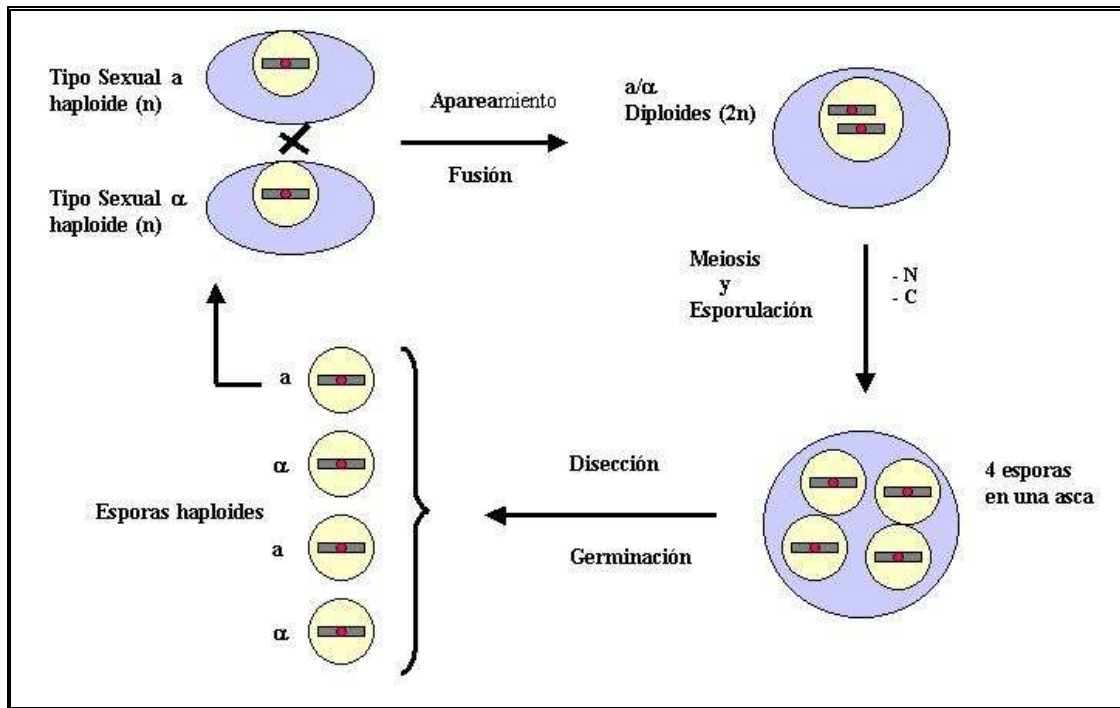


Figura 13. Ciclo de vida de *Saccharomyces cerevisiae* (Modificado de González y Valenzuela 2003).

5.4.2 PARED CELULAR DE LAS LEVADURAS.

La pared celular de las levaduras es elástica siendo capaz de compensar el turgor interno de la célula y determina el paso de pequeñas moléculas. Además tiene la función de actuar como un soporte osmótico y de proteger y asilar a la célula del medio circundante. Está compuesta por dos capas: la capa interna, formada por polímeros de glucano y quitina que contribuyen a darle resistencia mecánica y elasticidad. Y la capa externa que contiene proteínas glicosiladas que protegen a la capa de glucano de la acción de las enzimas degradativas y contribuye a los procesos de reconocimiento celular (Klis et al. 2002, Kocková-Kratochvílová 1990).

Los polisacáridos que se encuentran en la pared celular pueden ser divididos en dos grupos: los homopolisacáridos (ej. Glucanos y mananos) y los heteropolisacáridos. Estos compuestos no se encuentran aislados si no unidos a proteínas y lípidos formando glicoproteínas, glicolípidos, lipopolisacáridos y proteínas polisacáridas. Los glucanos y los mananos en complejo con las proteínas constituyen del 80 -90% en peso seco de la pared celular de *S. cerevisiae*. El resto lo

integran la quitina, las proteínas y los lípidos. Los polisacáridos de la pared celular tienen diferentes funciones como proporcionar un medio estabilizador para enzimas en su mayoría hidrolíticas, determinan el carácter inmunológico de las levaduras y los compuestos de polisacáridos-proteínas son importantes para la interacción entre las células (Kocková-Kratochvílová 1990).

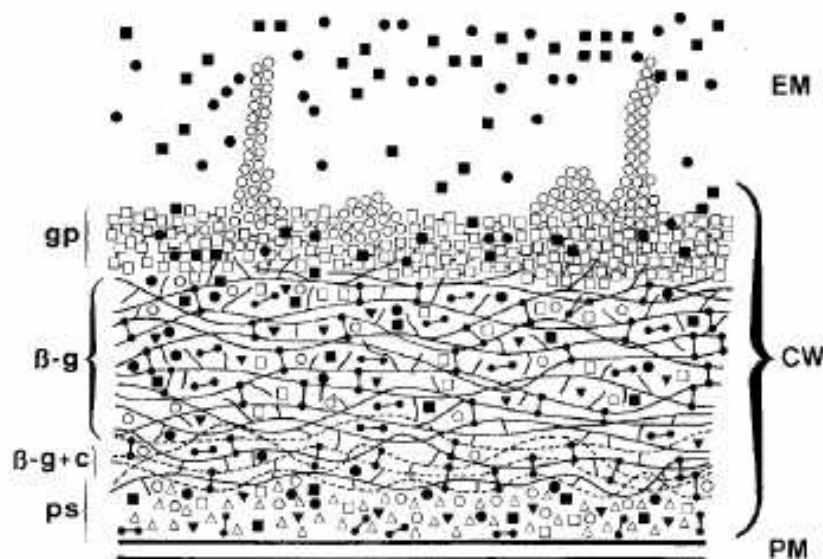


Figura 14. Esquema de la pared celular de una levadura (Modificado de Hermosilla 2000).

CW: Pared celular, *EM*: Medio extracelular, *PM*: Membrana plasmática, *gP*: Glico(mano)proteínas, β -*g*: β -glucanos, β -*g+c*: β -glucanos y quitina, *ps*: Espacio periplásmico.

La red de polímeros de glucano está formada por cadenas lineales de β 1,3-glucano conectadas por cadenas de β 1,6-glucano. La enzima encargada de sintetizar el β 1,3-glucano es la glucano sintasa. El β 1,6-glucano tiene como función conectar la red de β 1,3-glucano con proteínas de la pared celular. También actúa como sitio de unión de la quitina (Kapteyn 1999, Kocková-Kratochvílová 1990).

La quitina está formada por monómeros de N-acetilglucosamina unidos por enlaces β 1 \rightarrow 4 y se deposita en los anillos de quitina alrededor de las cicatrices de las yemas y en las paredes laterales de la célula madre. La quitina se encuentra en proporciones muy pequeñas aproximadamente el 1 % del total de la pared celular, pero su síntesis aumenta cuando la pared de las células está debilitada. Se encuentra en tres formas cristalinas llamadas: α -quitina, β -quitina y γ -quitina. Las tres formas difieren en la unión de las cadenas paralelas unidas por enlaces de puente de hidrógeno N-H... O=C usando como vía el grupo amino (Kocková-Kratochvílová 1990).

Las proteínas presentes en la pared celular se encuentran en gran proporción y están altamente glicosiladas, por lo cual le confieren una carga negativa a la pared celular. Estas proteínas se llaman CPPS (cell wall proteins) y existen dos grupos: las proteínas GPI y las proteínas PIR. Las proteínas GPI se unen a través de módulos de β 1,6-glucano a la red de β 1,3-glucano. Las proteínas PIR se encuentran unidas directamente a la red de β 1,3-glucano. En la levadura *S. cerevisiae* se han identificado una familia de 4 proteínas: Pir1, Pir2, Pir3 y Pir4 (Kapteyn 1999).

En la pared celular también se encuentran otras proteínas como enzimas modificadoras de la estructura de la pared celular como la β 1, 3-glucosiltransferasa (Bg12) y la quitinasa (Cts1) y enzimas glicolíticas. La pared celular no es estática si no que sufre cambios en su estructura y composición si se somete a condiciones de estrés, con el fin de fortalecerla y mantener la integridad de la célula. Por lo que puede reprimir o activar la expresión de genes que codifican la biosíntesis de los componentes de la pared celular (Folch 2004)

5.4.3 CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN DE *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*.

Un gran número de referencias han probado que *Saccharomyces cerevisiae* puede remover metales tóxicos, recuperar metales preciosos y destoxificar sistemas acuosos contaminados con materiales radioactivos. Se ha reportado la recuperación de aluminio empleando como biosorbente a *S. cerevisiae*, así mismo se ha demostrado que bajo tratamiento alcalino es capaz de eliminar un gran rango de metales pesados como Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ag^{+} , Ni^{2+} y Fe^{2+} . (Schott y Gardner 1997, Brady et al. 1994)

Dentro de las ventajas de emplear *S.cerevisiae* como biosorbente podemos citar las siguientes:

- 1.- Es fácilmente cultivable a gran escala y en medios sencillos, por lo tanto se puede obtener una gran cantidad de biomasa.
- 2.- La biomasa puede ser obtenida de la industria de los alimentos y bebidas. Es sencilla de obtener como subproducto de la industria de la fermentación.
- 3.-Es considerado un microorganismo seguro.
- 4.- Es un microorganismo en el que se puede identificar fácilmente el mecanismo de biosorción, las interacciones microorganismo-metal a nivel molecular (Wang y Chen 2006).

La determinación de la capacidad de biosorción de metales es frecuentemente basada en el equilibrio que se establece en el sistema de biosorción, el rango de biosorción es "q", usualmente expresada en miligramos de metal sorbido por gramo de biosorbente (Kratochvil y Volesky 1998). Es importante aclarar que no existe estándar para determinar el peso seco de la biomasa, por ejemplo tiempo y temperatura.

Metal	q capacidad de biosorción (mg metal/ g de peso seco biomasa)
Pb	79.2- 210
Cu	2.04 - 12.03
Zn	3.53 - 23.4
Cd	14.3 – 58-93
Hg	64.2
Ni	8 – 46.3
Cr	5.5 – 32.6
Ag	59

Tabla 4. Capacidad de biosorción de metales por *S. cerevisiae* (Modificado de Popa et al. 2003).

5.4.3. 1 COMPARACIÓN CON OTROS BIOMATERIALES.

Comparada con la excelente biosorción de la especie fúngica *Rhizopus* la biosorción de cadmio, cobre, zinc y uranio por parte de *S. cerevisiae* es baja, pero su biomasa es considerada como el único biomaterial factible para la aplicación práctica de la biorremediación.

Metal	q capacidad de biosorción (mg metal/ g peso seco biomasa)
Zn 2+	<i>A. nodosum</i> (25.6) > <i>P.chrysogenum</i> (19.2) > <i>S. cerevisiae</i> (3.45)
Cu 2+	<i>S. rimosus</i> (9.07) > <i>S.cerevisiae</i> (4.93) > <i>A. nodosum</i> (4.89)
Pb 2+	<i>R. nigricans</i> (403.2) > <i>S. cerevisiae</i> (211.2) > <i>A. terreus</i> (201.1) > <i>M.inyoensis</i> (159.2) > <i>Streptomyces clavulgerus</i> (140.2)
Cd 2+	<i>Bacillus lentus</i> (30) > <i>S. cerevisiae</i> (7.11) > <i>K. Marxianus</i> (6.44) > <i>Candida sp</i> (4.80) > <i>S.pombet</i> (1.27)

Tabla 5. Estudio comparativo de diferentes biomateriales frente a *S. cerevisiae*.

(Modificado de Vianna et al 2000)

5.4.3. 2 COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN BAJO PRETRATAMIENTO.

Gracias al importante rol de las células muertas en la biosorción de metales, se han buscado pretratamientos para facilitar su muerte, dentro de ellos se encuentran los métodos físicos (congelamiento, calor, destrucción mecánica, muerte por autoclave, etc.) y los métodos químicos (tratamientos con agentes orgánicos e inorgánicos como ácidos, metanol, formaldehído, etc.). Los métodos químicos han demostrado mejorar en mayor medida la biosorción de metales.

Bajo tratamiento alcalino, la biomasa fúngica ha incrementado la adsorción de metales significativamente, por otra parte el tratamiento ácido apenas ha influenciado la biosorción de metales (Wang et al. 2000, Kapoor and Viraraghavan 1997).